KOLLOID-ZEITSCHRIFT

81. Band Oktober 1937 Heft 1

Ein Formkatalysator.

Von Raphael Ed. Liesegang. (Eingegangen am 16. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.)

Läßt man AgCl in einer $AgNO_3$-enthaltenden Gelatinegallertschicht dadurch entstehen, daß man einen Tropfen KCl eindiffundieren läßt, so lagert sich das AgCl im Gegensatz zum $Ag_2Cr_2O_7$ nicht in konzentrischen Ringen ab. Sein Korn ist etwa gleichmäßig verteilt. Gibt man zu dem KCl-Tropfen eine kleine Menge von Silberchromat, so kann man das AgCl in gebänderter Form erhalten. Nur der äußerste Ring ist rot. Man findet hier das dem Tropfen zugesetzte Silberchromat wieder. Es hat dem AgCl die ihm eigentümliche konzentrische Bänderung aufgeprägt.

Oder man trägt, wenn sich ein reiner AgCl-Hof zur Hälfte ausgebildet hat, auf die Gallerte etwas außerhalb des AgCl-Hofs etwas Silberchromat auf. (Am besten durch Neuerzeugung, indem man eine so kleine Menge $K_2Cr_2O_7$ auf die $AgNO_3$-Gallerte bringt, daß sich diese kaum durch Diffusion ausbreiten kann.) Von dieser Chromatstelle aus ist das neu anwachsende AgCl gebändert.

Die Deutung ist: Sobald das KCl das $Ag_2Cr_2O_7$ erreicht, verwandelt es dieses in AgCl. Das freiwerdende $K_2Cr_2O_7$ wandert (zum Teil) zentrifugal dem KCl voraus und erzeugt in einigem Abstand einen Silberchromat-Halbring. Sobald das KCl bis zu diesem Ring gelangt, wiederholt sich der Vorgang unter Bildung weiterer Halbringe, die zuletzt bis auf den äußersten in AgCl umgewandelt sind.

Obgleich das $K_2Cr_2O_7$ wegen seines größeren Molekulargewichts eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit als das KCl hat, wandert es dem KCl voraus. (So würde aus entsprechenden Mischungen das Cl dem Br voraus wandern und das Br dem J, da letzteres eine größere Affinität zum Ag hat.)

Eine noch verwickeltere Formbildung, die zufällig entstanden war, und die eine sonst schwer erklärbare senkrechte Kreuzung von zwei Ringsystemen zeigt, erfordert eine ähnliche Deutung: In ein senkrecht stehendes, mit Deckglas versehenes Silberchromatpräparat war von unten links eine Chloridlösung eingedrungen. Es wird mindestens ein Jahrzehnt gedauert haben, bis sie bis zur halben Höhe, d. h. bis zu dem ursprünglichen $AgNO_3$-Tropfen in der lufttrocknen Gelatineschicht vorgedrungen war. Fig. 1 zeigt das Gesamtbild in natürlicher Größe. Die wesentliche Struktur zeigt sich an der angekreuzten Stelle, die in Fig. 2 vergrößert wiedergegeben ist. Oberhalb der Grenzlinie sind noch die unveränderten roten Silberchromat-Halbkreise erhalten. Unterhalb derselben ist eine erhebliche Aufhellung durch AgCl-Bildung erfolgt. Nun ist wegen der intermediären Wanderung des $K_2Cr_2O_7$ und des $Ag_2Cr_2O_7$ durchaus keine einfache Pseudomorphose von AgCl nach $Ag_2Cr_2O_7$ eingetreten. Ein Teil des primären Chromat- und deshalb auch des sekundären Chlorid-Niederschlags hat sich zwischen den ur-

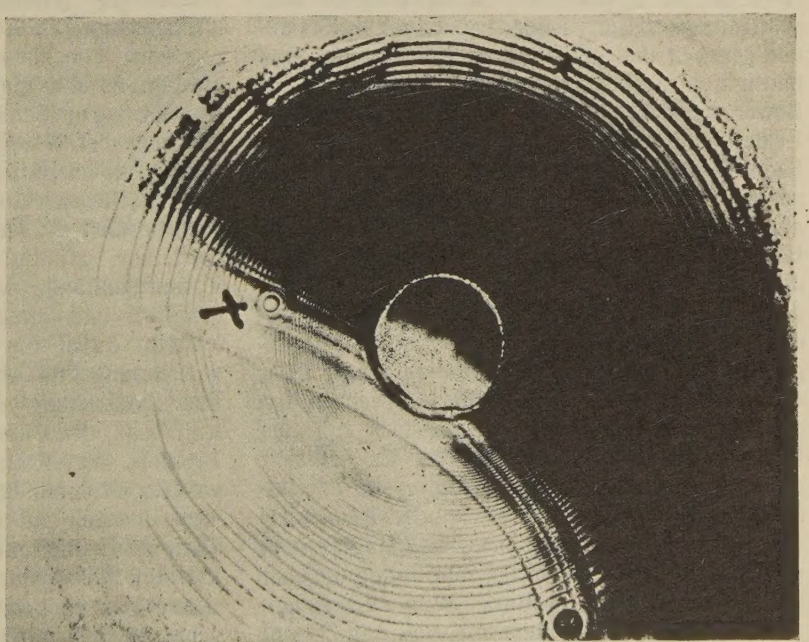
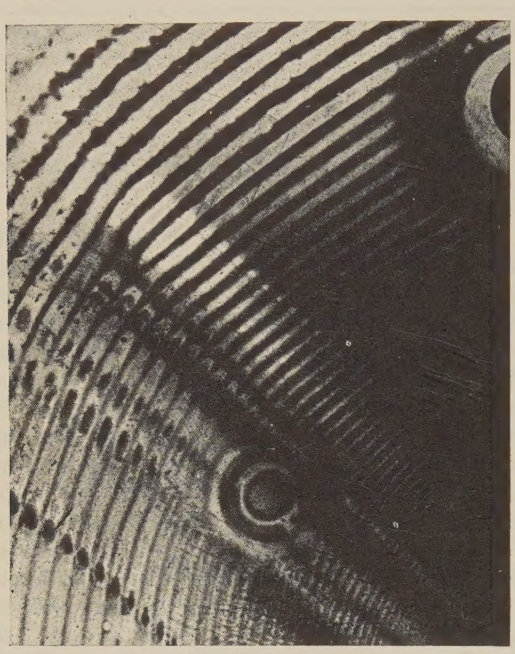


Fig. 1. Teilweise Umwandlung eines Silberchromatpräparates in AgCl.

Abkürzung für Literaturnachweis
Kolloid-Z.



Aufnahme von Ewa Liesegang.

Fig. 2. Achtfache Vergrößerung des Teils × von Fig. 1.

sprünglichen Silberchromatlinien gebildet. Die Keimwirkung der letzteren reichte, wahrscheinlich wegen der Langsamkeit der Diffusion in der schätzungsweise nur 8 Proz. Wasser enthaltenden Gelatineschicht, nicht weit genug. Diese interlinearen Anhäufungen bilden das zweite Ringsystem. Es unterscheidet sich von den gewöhnlichen Silberchromatsystemen dadurch, daß der Abstand der Ringe nicht zunimmt, sondern abnimmt. Ursache dafür ist die hier immer steigende Konzentration des Bichromats.

Zusammenfassung.

Beschreibung eines Falles von katalytischer Strukturbildung bei Diffusionsvorgängen in einer Gallerte. — Nach einer Mitteilung von E. Mittasch sollen Aufklärungen über die Vorgänge bei der eigentlichen Katalyse aus solchen Modellversuchen zu erwarten sein. Vielleicht kann man sie auch heranziehen bei der Deutung von Vorgängen bei gewissen Mineralumwandlungen.

Über die Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption im Aerosol.

Von O. Brandt. (Eingegangen am 7. August 1937.)

(Aus der Abteilung für Elektrolytforschung der Universität Köln.)

Die Wirkungen, die äußere Kraftfelder, wie sie z. B. im Schwerefeld, in elektrischen oder elektromagnetischen Feldern oder auch im Schallfeld gegeben sind, im Aerosol hervorbringen, sind häufig und sorgfältig untersucht worden. Von den Bewegungserscheinungen, die in den erwähnten Feldern ausgelöst werden, seien als Beispiele Sedimentation, Elektrophorese und Photophorese genannt. Die Veränderungen, die der Schwebstoff als Ganzes in seiner Konzentration und Dispersität dabei erfährt, werden hervorgerufen durch das Ausscheiden der bewegten Schwebeteilchen aus dem System infolge des Auftreffens auf Boden oder Wandung des Gefäßes und durch die Aggregierung der Partikel untereinander. Alle diese Gesichtspunkte waren ebenfalls zu beachten, um die Einwirkungen eines Schallfeldes auf das Dispersoid näher zu untersuchen. Es ließ sich dabei zeigen [1, 2], daß die Bewegung der Partikel im Schallfeld abhängig ist von der Dispersität des Schwebstoffes und von der Schallfrequenz und daß sich eine eindeutige Zuordnung angeben läßt, auf die unten nochmals kurz eingegangen wird. Aus der Schwingungsweite (vgl. Fig. 2a und b) der oszillierenden Teilchen konnten dabei Rückschlüsse auf die Teilchengröße gezogen werden [2]. (Hieraus eine Methode zur Dispersitätsmessung in Aerosolen gewinnen zu wollen, erscheint jedoch wegen der Umständlichkeit des Verfahrens abwegig.) Die schnelle Aggregierung, die während der Schalleinwirkung stattfindet, wenn der Schwebstoff sich in einem Resonanzrohr befindet, wurde ebenfalls eingehend besprochen [1, 2].

Die Rückwirkung des Aerosols auf das äußere Feld berührt die Kolloidik dagegen zunächst nur mittelbar. Häufig lassen sich aber wesentliche Zusammenhänge zwischen den kolloiden Eigenschaften und dieser Rückwirkung finden. Es braucht dabei nur an das Beispiel der Lichtzerstreuung und Absorption erinnert zu werden. Die Zerstreuung und Absorption der Schallwellen an den Aerosolpartikeln ist dagegen als Problem der Kolloidik nicht näher behandelt worden, offenbar da diese Effekte viel zu schwer experimentell zu bestimmen sind, als daß der Gedanke aufkommen könnte, etwa aus dem bekannten Absorptionsgesetz und aus Absorptionsmessungen rückwärts auf die kolloiden Eigenschaften des Aerosols zu schließen. Zur Abrundung des Bildes über das Verhalten des

Schwebstoffes im Schallfeld erscheint eine kurze Behandlung an dieser Stelle trotzdem gegeben.

Hauptsächlich Rayleigh, Kasterin, Sewell und Herzfeld [3] haben vom streng physikalischen Standpunkt aus die Berechnung der Schallzerstreuung und der Absorption an einem kugelförmigen Hindernis durchgeführt. Sewell hat seine Überlegungen auf Teilchengrößen, wie sie in Nebeln vorkommen, und auf ein Teilchensystem ausgedehnt. Dabei nahm er zunächst an, daß die Teilchen gegenüber der Schwingung ruhen. Zusätzlich wurde auf Veranlassung von Larmor aber auch die Tatsache berücksichtigt, daß die Nebelpartikel unter Umständen an der Schwingung teilnehmen können. Nun ist bei der Ungleichteiligkeit aller Aerosole und wegen anderer Unbestimmtheiten grundsätzlich weniger der Absolutbetrag als vielmehr der Gang des Effektes mit der Teilchengröße und der Frequenz von Bedeutung. Der Anstieg der Schallabsorption mit der Erhöhung der Frequenz, nachdem eine bestimmte Grenzfrequenz (die ihrerseits von der Teilchengröße abhängt) einmal überschritten ist, ist aber — wie wir sehen werden — gerade dadurch bedingt, daß die Partikel infolge ihrer Trägheit oberhalb dieser Grenzfrequenz hinter der Schallschwingung zurückbleiben und im Zuge der Wellen als Hindernis wirken. Das in den vorhergehenden Arbeiten [1, 2] über die Einwirkung des Schalles auf Aerosole als Übergangsgebiet bezeichnete Gebiet, das zwischen der Grenze, bis zu der die Teilchen infolge ihrer Trägheit ruhen, und der Grenze, unterhalb derer sie schließlich vollständig mitschwingen, liegt, bedarf auch daher in dieser Hinsicht besonderer Beachtung. Auf der Grundlage früher angegebener Formeln [1] gelingt auch die elementare Berechnung der Schallabsorption in ihrer Abhängigkeit von Teilchengröße und Frequenz.

Die Schwächung, die der Schallstrahl auf seinem Wege durch das Aerosol erfährt und die seine Reichweite bestimmt, ist gegeben 1. durch den Verlust im eigentlichen Schallträger — dem Gas — und 2. durch den Verlust am eingelagerten Teilchen bzw. in den Übergangszonen zwischen Gas und Teilchen. Die Schallabsorption im Träger infolge innerer Reibung, molekularer Absorption [11] usw. soll hier unberücksichtigt bleiben. Es sei aber erwähnt, daß auch z. B. die molekulare Absorption in feuchter Luft frequenzabhängig ist und ungefähr bei den Frequenzen einen Anstieg aufweist, bei denen auch die Absorption am eingelagerten Teilchen mittlerer Dispersität beginnt, bemerkbar zu werden.

Für den Schallverlust am Partikel sind verschiedene Ursachen in den Kreis der Betrachtung gezogen worden. Die Verdampfung und Kondensation an der Oberfläche der Teilchen infolge der periodischen Verdichtung und Verdünnung des Gases, auf die zuerst Ostwald [4] hingewiesen hat, wurden neuerdings von Mache [5] zur Erklärung der Schallabsorption in Nebeln herangezogen. Nach den Berechnungen von Mache kann der Effekt wohl merklich, aber nicht ausschlaggebend sein. Ferner kann bei flüssigen Teilchen eine virtuelle Pulsation [10] (Deformationsschwingung) eintreten und diese muß Energieverluste infolge der inneren Reibung des dispersen Mediums zur Folge haben. Über diesen Einfluß lassen sich keine sicheren Angaben machen, er dürfte jedoch geringfügig sein. Es bleiben dann noch zu untersuchen die Streuung der Schallwelle an dem Hindernis und die Schallabsorption infolge der inneren Reibung in den dem Partikel unmittelbar anliegenden Gasschichten.

Der Betrag der Schallstreuung ist dabei aber vollständig zu vernachlässigen, solange der Teilchenradius r sehr klein gegenüber der Wellenlänge ist oder genauer, solange das Produkt $\beta \cdot r << 1$ ist[1]). Dabei ist $\beta = \sqrt{\frac{\pi \cdot \nu}{\gamma}}$. ($\nu$ = Frequenz, γ = kinematische Zähigkeit.)

Dabei gilt wie für die Lichtstreuung, daß die Streuintensität proportional der 6. Potenz des Radius und umgekehrt der 4. Potenz der Wellenlänge ist (vgl. z. B. Lamb [3]).

Um Zehnerpotenzen größer und nicht mehr zu vernachlässigen kann aber der Energieverlust infolge der Reibung in den das Partikel unmittelbar umströmenden Gasschichten sein. Da, wie erwähnt, offensichtlich für diesen Intensitätsverlust der Grad der Teilnahme des Schwebeteilchens an der Schallschwingung maßgebend ist, erscheint es notwendig, auf die bereits an anderer Stelle [1] gegebenen Rechnungen zurückzugreifen. Solange $\beta \cdot r << 1$ läßt sich die Reibungskraft, die vom bewegten Medium auf das eingelagerte Teilchen ausgeübt wird und die Teilnahme des Partikels an der Schwingung erzwingt, trotz der

[1]) Die Bedingung $\beta \cdot r << 1$ ist in den untersuchten Fällen immer eingehalten. Setzen wir als Grenzfall $\beta \cdot r \gtrsim 0{,}1$, so folgt durch Einsetzen der Zahlenwerte:

$$r^2 \cdot \nu \gtrsim \text{etwa } 4 \cdot 10^{-4}.$$

Erst bei der Anwendung verhältnismäßig hoher Frequenzen bei großen Teilchen ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt.

nichtstationären Bewegung durch die Stokessche Formel angeben:

$$W = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot \Delta v = \frac{\Delta v}{b} \,.^{2)} \qquad (1)$$

Es ergibt sich damit als Ausgangsgleichung, die die Teilchenträgheit mit der bewegenden Kraft verbindet:

$$m \frac{d^2 x_P}{dt^2} = \frac{1}{b} \left(V_g \cos \omega t - \frac{d x_P}{dt} \right). \qquad (2)$$

(Δv = momentane Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gas und Partikel, b = Beweglichkeit, x_P = Elongation des Partikels, x_g = Elong. des Gases, X_P = Amplitude des Partikels, X_g = Amplitude des Gases, v_P und v_g = Momentangeschwindigkeit von Partikel und Gas, V_P und V_g = Geschwindigkeitsamplitude, ν = Schallfrequenz, $\omega = 2\pi\nu$.)

Aus der Lösung folgt für das Verhältnis der Schwingungsamplitude X_P des Partikels zur Schwingungsamplitude X_g des Gases der Ausdruck:

$$\frac{X_P}{X_g} = \frac{1}{\sqrt{(m \cdot b \cdot \omega)^2 + 1}} \,.^{3)} \qquad (3)$$

Dieser Ausdruck ist schon früher ausführlich diskutiert worden [1, 2]. Für das vorliegende Problem ist ferner wesentlich die Differenz der momentanen Geschwindigkeiten von Gas und Partikel:

$$\Delta v = v_g - v_P = \omega \left(X_g \cos \omega t - X_P \cos (\omega t - \varphi) \right).$$

(φ = Phasenverschiebung zwischen Partikel und Gasschwingung.) Durch elementare Umformung erhält man:

$$\Delta v = \vartheta \cdot \cos (\omega t + \alpha) \qquad (4)$$

(α = Phasenwinkel). Die Geschwindigkeitsdifferenz stellt also wiederum eine Schwingung dar mit der Geschwindigkeitsamplitude.

$$\vartheta = V_g \sqrt{1 - \left(\frac{X_P}{X_g} \right)^2} = V_g \cdot \sin \varphi \,. \qquad (5)$$

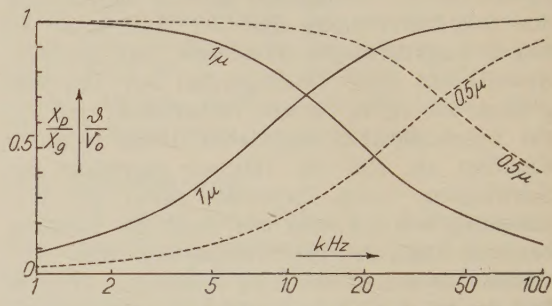
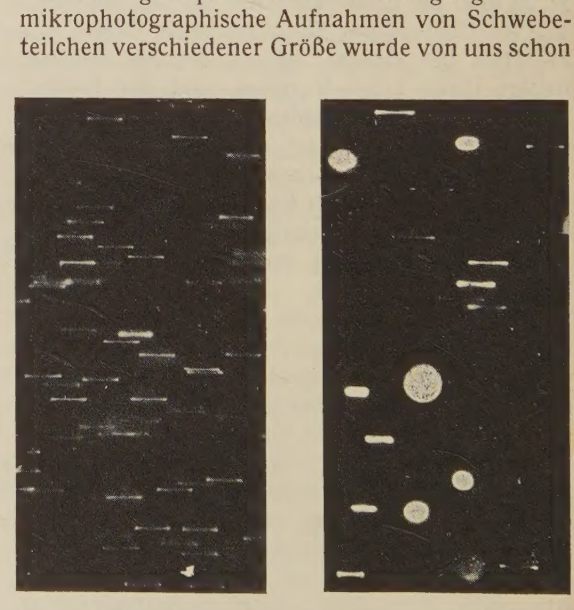


Fig. 1. X_P/X_g und ϑ/V_g in Abhängigkeit von der Schallfrequenz für Teilchenradien von 1 μ und 0,5 μ.

In Fig. 1 ist das Verhältnis X_P/X_g und das Verhältnis ϑ/V_g in Abhängigkeit von der Frequenz für einen Teilchenradius von 1 μ und 0,5 μ eingetragen (Teilchendichte = 1; Luft als Träger.) Man sieht, daß das Teilchen bis zu einer bestimmten Frequenz mit der Gasschwingung praktisch vollständig mitschwingt ($X_P/X_g = 1$). Nach Überschreitung dieser Grenzfrequenz bleibt die Partikelamplitude dagegen hinter der des Trägers zurück ($X_P/X_g < 1$). Im selben Bereiche steigt das Verhältnis ϑ/V_g von 0 auf 1 an.

Eine grobquantitative Bestätigung durch mikrophotographische Aufnahmen von Schwebeteilchen verschiedener Größe wurde von uns schon



a b

Fig. 2. Mikroaufnahmen schwingender Aerosolpartikel im Schallfeld (Frequenz 10000 Hz): a) eines feinteiligen ziemlich homogenen Nebels, b) eines inhomogenen Nebels, der grobe Teilchen enthält.

[2]) Selbstverständlich läßt sich die Beweglichkeit b auch durch den Cunningham'schen Faktor korrigieren:

$$b = \frac{1}{6\pi\eta r} \left(1 + A \frac{l}{r} \right).$$

[3]) Die Größe $m \cdot b$ spielt bei allen beschleunigten Bewegungen der Partikel im zähen Medium eine Rolle. Sie drückt die entgegengesetzte Wirkung vom Zähigkeitswiderstand (proportional $1/b$), der das Partikel mit der Gasströmung mitnehmen will, und vom Trägheitswiderstand (proportional m) aus, der es in der alten Richtung und Geschwindigkeit zu halten sucht. „Schießt" man ein Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v in ein ruhendes Gas ein, so schreitet es darin solange fort, bis seine Einschußenergie ($^1/_2\, mv^2$) vom Zähigkeitswiderstand (v/b) verbraucht ist. Aus

$$\frac{m v_0^2}{2} = \int_0^{x_\infty} \frac{v}{b} \cdot dx$$

folgt für den Bremsweg $x_\infty = m \cdot b \cdot v$. Der spezifische Bremsweg x' (für $v = 1$) ist also gleich $m \cdot b$ (vgl. [6, 7]. Der spezifische Bremsweg würde sich also auch zur Einführung in die obigen Gleichungen eignen.

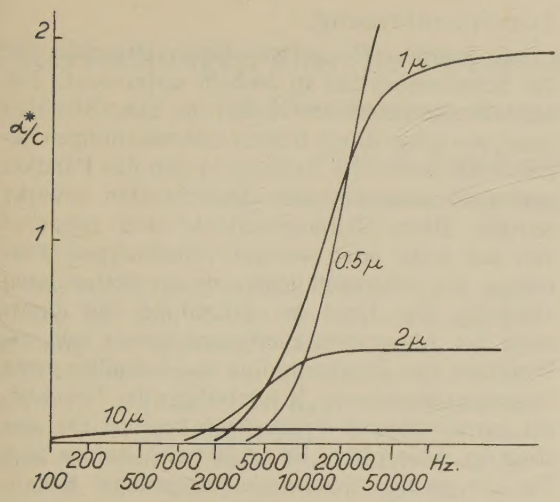


Fig. 3. α^*/c (α^* = Schallabsorptionskoeffizient, c = Gewichtskonzentration des Nebels) in Abhängigkeit von der Schallfrequenz für verschiedene Teilchenradien (die Kurve für 10 μ ist etwa 4fach überhöht).

früher versucht (vgl. Kolloid-Z. **77**, 107, 1936, Fig. 2 und 3). Durch Verbesserung der Anordnung[4]) ließen sich später wesentlich bessere Bilder erzielen. Fig. 2a zeigt einen verhältnismäßig gleichteiligen Paraffinölnebel in einem Schallfeld der Frequenz 10 kHz (mit $^1/_{250}$ Sek. aufgenommen auf Perutz Silbereosin-Platte). Der Radius fast aller Teilchen liegt zwischen etwa 0,3 bis 0,6 μ. Bei dem in Fig. 2b photographierten Aerosol lag die Teilchengröße zwischen etwa 0,3 μ und 4,5 μ, sie überdeckte also das ganze Gebiet von $1 > \frac{X_P}{X_g} > 0$, d. h. die Teilchenamplituden X_P schwanken zwischen dem Wert X_g und 0. Betreffs einer genaueren Auswertung muß auf die früheren Erörterungen [1, 2] verwiesen werden. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen über die Bewegung der Teilchen im Schallfeld läßt sich die Schallabsorption in elementarer Weise berechnen. Die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gas und Partikel ist aus Gleichung (4) bekannt. Für die momentane Reibungskraft gilt:

$$K = -\frac{1}{b} \cdot \Delta v = -\frac{1}{b} \cdot \vartheta \cdot \cos \omega t . \qquad (6)$$

Für die durch Reibung absorbierte Energie folgt:

$$\int_0^s K ds = \int_0^t -\frac{1}{b} \cdot \vartheta^2 \cos^2 \omega t \cdot dt . \qquad (7)$$

Die dem Felde von einem Partikel entzogene Energie ist also:

$$dE = -\frac{\vartheta^2}{b} \left[\frac{t}{2} + \frac{1}{4\omega} \sin 2\omega t \right], \qquad (8)$$

oder, da das periodische Glied zu vernachlässigen ist:

$$dE = -\frac{t}{2} \frac{\vartheta^2}{b} = -\frac{t}{2b} \cdot V_g^2 \left(1 - \left[\frac{X_P}{X_g} \right]^2 \right). \qquad (9)$$

Durch die Fläche von 1 qcm tritt in der Zeit t die Schallenergie

$$E = -\frac{V_g^2}{2} \cdot t \cdot \varrho \cdot u \qquad (10)$$

(u = Schallgeschwindigkeit, ϱ = Dichte des Mediums, n = Teilchenkonzentration.)

Die der ebenen Welle beim Fortschreiten über die Strecke dx entzogene Energie ist:

$$dE = -\frac{1}{b \cdot \varrho \cdot u} \cdot n \cdot E \cdot \left(1 - \left[\frac{X_P}{X_g} \right]^2 \right) \cdot dx . \qquad (11)$$

Der Absorptionskoeffizient α^*, der den Schallverlust infolge der Reibung an den Aerosolpartikeln bestimmt, ist also:

$$\alpha^* = \frac{c}{\varrho \cdot u} \cdot \frac{\left(1 - \left[\frac{X_P}{X_g} \right]^2 \right)}{b \cdot m} \qquad (12)$$

$c = n \cdot m$ = Gewichtskonzentration.

$$E = E_0 e^{-\alpha^* x}. \qquad (13)$$

Der Faktor $\left[1 - \left(\frac{X_P}{X_g} \right)^2 \right]$ zeigt, daß der Absorptionskoeffizient in erster Linie von dem Verhältnis X_P/X_g abhängig ist. Bei gleicher Größe von Partikelamplitude und Gasamplitude ($X_P = X_g$) ist eine Absorption infolge der Reibung am Partikel nicht vorhanden. Sie beginnt, sobald $X_P/X_g < 1$ wird. Dies Verhältnis beginnt aber bei um so niedrigeren Frequenzen kleiner als 1 zu werden, je größer die Teilchen sind (vgl. Fig. 1 oder Kolloid-Z. **77**, 103, 1936, Fig. 2). Der Beginn des Anstiegs von $\left[1 - \left(\frac{X_P}{X_g} \right)^2 \right]$ liegt beispielsweise bei $r = 10\ \mu$ bei einer Frequenz von etwa 100 Hz, bei $r = 1\ \mu$ bei etwa 10000 Hz. Entsprechend steigen in Diagramm Fig. 3 die Kurven

[4]) In der benutzten Dunkelfeldanordnung, die durch einfache Zentralabblendung gewonnen und nur durch einen Hohlspiegel um das Objektiv verbessert wurde, ließen sich die Teilchen mit $^1/_{250}$ Sek. photographieren, obgleich die Lichtstärke der Oszillationsbahnen nur geringe Bruchteile der ruhenden Teilchen beträgt. Es sei aber betont, daß die Güte des Dunkelfeldes die eines Spaltultramikroskops naturgemäß nicht erreichen kann. Teilchen unterhalb r = etwa 0,15 μ heben sich nicht mehr genügend vom Untergrund ab. Der Vorteil der benutzten Anordnung liegt also in ihrer hervorragenden Lichtstärke. Wegen der starken Überstrahlungen ist die Größe der Lichtflecke im Bilde kein direktes Maß der Teilchengröße.

an, die die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (in der Ordinate ist das Verhältnis α^*/c abgetragen) von der Frequenz für verschiedene Teilchengrößen des Nebels darstellen. Man liest gleichzeitig das Ergebnis ab, daß, gleiche Gewichtkonzentration des Nebels vorausgesetzt, der maximale Betrag der Absorption, der erreicht wird, sobald $X_P/X_g = 0$ geworden ist, in einem grobdispersen Nebel verschwindend gering ist gegenüber dem in einem feindispersen. Zusammenfassend ergibt sich also: Je höher der Dispersitätsgrad des Nebels, bei desto höheren Frequenzen setzt die Schallabsorption infolge der Reibung ein, um so schneller nimmt sie aber auch bei weiterer Frequenzerhöhung beträchtliche Werte an.

Will man die Ergebnisse auf natürliche Nebel anwenden, so ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, daß diese stets mehr oder weniger ungleichteilig sind. Selbst wenn sie so homogen sind, daß man die Teilchengröße aus dem Durchmesser der Beugungsringe [8] bestimmen kann, die sich um die Lichtquelle bilden, ist das Teilchengrößenintervall doch noch beträchtlich. Auch ist die Teilchengröße je nach den meteorologischen Verhältnissen von Mal zu Mal verschieden [8]. Die häufigste Teilchengröße scheint zwischen 1 μ und 10 μ zu liegen. Ein Ultraschallstrahl von etwa 15000 Hz wird also gerade im feinteiligen Nebel von geringer Reichweite sein, während ein Schallstrahl von 1000 Hz diese Nebel noch durchdringt. Dazu kommt noch, daß die Konzentration c in Nebeln in allerweitesten Grenzen schwanken kann (von wenigen Milligramm bis zu einem Gramm im cbm). Die Zahl der Variablen, die meistenteils unbekannt und nicht leicht zu bestimmen sind, ist also groß.

Zur experimentellen Prüfung der Ergebnisse bedarf es mithin eines wohldefinierten Nebels, wie er sich nur laboratoriumsmäßig herstellen läßt. Versuche von Altberg und Holtzmann [9] in Tabakrauch zeigten einen Anstieg der Schallabsorption, der in das berechnete Gebiet fällt. Nebel und Versuchsbedingungen waren aber auch in diesem Fall viel zu unbestimmt, so daß sich ein quantitativer Vergleich nicht durchführen läßt. Schlüssige Versuchsergebnisse stehen also noch aus.

Zusammenfassung.

Es werden die verschiedenen Ursachen für die Schallabsorption in Nebeln untersucht. Ein wesentlicher Intensitätsverlust der Schallstrahlen kann, wie schon durch frühere Untersuchungen bekannt ist, durch die Reibung in den das Partikel periodisch umströmenden Gasschichten bewirkt werden. Diese Reibungsverluste sind zunächst von der mehr oder weniger vollständigen Teilnahme der Schwebeteilchen an der Schwingung abhängig. Der Grad der Teilnahme und damit auch der Absorptionskoeffizient lassen sich als Funktion von Teilchenradius und Schallfrequenz elementar berechnen. Je feinteiliger der Nebel ist, bei um so höheren Frequenzen beginnt der Anstieg der Absorption. Es erklärt sich daraus zum Teil die geringe Reichweite kurzwelliger Schallstrahlen in Nebeln.

* * *

Herrn Doz. Dr. E. Hiedemann bin ich für anregende Erörterungen zu Dank verpflichtet.

Literatur.

1.* O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Kolloid-Z. **77**, 103 (1936).
5.* — — — Z. Physik **104**, 511 (1937).
3. Lord Rayleigh, Theory of Sound, 2. Aufl. (London 1896), 242; N. Kasterin, Akad. Wetensch. Amsterdam **1898**, 460; C. J. T. Sewell, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **210**, 239 (1910); K. F. Herzfeld, Philos. Mag. **9**, 741, 752 (1930); vgl. auch H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik (Leipzig 1931), 581 u. 744.
4. Wi. Ostwald, Chem. Zbl. **1908** I, 1104.
5. H. Mache, Meterol. Z. **50**, 393 (1933); s. a. Y. Rocard, J. Phys. Radium **4**, 118 (1933).
6. W. Sell, Forschungsheft 347 (Berlin 1931).
7. F. Albrecht, Physik. Z. **32**, 48 (1931).
8. Vgl. z. B. H. Köhler, Meteorol. Z. **40**, 262 (1923); H. G. Houghton, Physics **2**, 467 (1932); Hagemann, Ann. Hydrogr. **62**, 390 (1934); St. Kneusel, Meteorol. Z. **52**, 64 (1935).
9. W. Altberg und M. Holtzmann, Physik. Z. **26**, 149 (1925).
10. Vgl. z. B. S. W. Gorbatschew und A. B. Severny, Kolloid-Z. **73**, 146 (1935).
11. H. O. Kneser, Z. techn. Physik **16**, 213 (1935).

*) In diesen Arbeiten finden sich auch die ausführlichen Schrifttumsangaben.

Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen.

8. Über Trägheitseffekte suspendierter Kugeln.[1] [2]

Von F. Eirich und O. Goldschmid. (Eingegangen am 11. August 1937.)

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

Einleitung.

Die Fortschritte, welche in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der theoretischen Behandlung der Viskosität von Suspensionen erreicht wurden und an die Namen Einstein, Jeffery, Boeder, Haller, Eisenschitz, Kuhn, Guth, Simha (1—8) u. a. geknüpft sind, haben für Systeme, deren Eigenschaften die Anwendung der Hydrodynamik ermöglichen, zum weitgehenden Verständnis geführt. Die Bemühungen, die Theorie auch bis zur Erfassung anderer Systeme als dieser in der Natur seltenen Grenzfälle zu vervollkommnen, sind bisher an der mangelnden Einsicht in das Wesen dreier wichtiger Eigenschaften gescheitert, nämlich der Solvatation, der Gestalt und der Massenkräfte der Partikel kolloider Lösungen. Während über die beiden ersteren wenigstens qualitative Vorstellungen bzw. brauchbare Arbeitshypothesen bestehen, sind wir selbst über das Vorzeichen der Wirkung der Trägheitskräfte von Kolloidteilchen auf die Viskosität völlig im Dunkeln. Eine Reihe von Erscheinungen wie Abhängigkeit von der Teilchengröße, Orientierungseffekte, manche Fließanomalien und vor allem die anomalen Turbulenzen lassen aber vermuten, daß sie tatsächlich eine nicht unbedeutende Rolle spielen.

Bei einer Reihe von Modellversuchen von F. Eirich, Bunzl und Margaretha (9), welche die hydrodynamischen Theorien an möglichst voraussetzungsgemäßen Modellen prüfen und ergänzen sollten, ergaben sich nun neben den erwarteten Eigenschaften sowohl an Modellsuspensionen von Kugeln, als auch von Stäbchen Abweichungen, welche unzweifelhaft mit der Größe der Teilchenmasse zusammenhängen. Da diese Effekte hier zum erstenmal in suspensoiden Systemen isoliert bzw. unter bekannten Nebenbedingungen auftraten, erschien ihr näheres Studium wünschenswert.

In der Hydrodynamik realer homogener Flüssigkeiten sind die Trägheitskräfte seit langem als Ursache für das Auftreten der turbulenten Strömungen bekannt, welche in Natur und Technik vielfach vorkommen. Überwiegen dagegen in einer Flüssigkeitsströmung die Reibungskräfte, so kommt es zur Ausbildung der laminaren Strömung, welche einfacheren Gesetzmäßigkeiten folgt. Als Kriterium dafür, welche Strömungsform zu erwarten ist, fand Reynolds (10) auf Grund von Dimensionsbetrachtungen die nach ihm benannte Zahl $R = \frac{a u \varrho}{\eta}$. Sie ermöglicht Ähnlichkeitsbetrachtungen für zwei verschiedene Strömungen; ferner gibt es kritische Grenzwerte, oberhalb welchen ein Übergang der laminaren in die turbulente Strömungsform stattfindet. Physikalisch bedeutet sie also, daß bei kleinen Dimensionen, Geschwindigkeiten und Dichten die Reibungskräfte (Nenner) überwiegen und die Trägheitskräfte (Zähler) vernachlässigt werden können. Für homogene Flüssigkeiten ist damit das Verhalten vollständig definiert. Es blieb aber für unser Problem offen, unter welchen Bedingungen die Trägheitswirkungen suspendierter Teilchen bei der Viskositätsmessung vernachlässigt werden dürfen.

Zur Analyse des Trägheitseinflusses soll von den vollständigen Stokes-Navier'schen partiellen Differentialgleichungen ausgegangen werden[3]). Diese lauten in tensorieller Form folgendermaßen (u_i Geschwindigkeitskomponenten, F_i Komponenten der Volumskraft, bezogen auf Massen und Volumseinheit, p Druck):

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = \frac{\eta}{\varrho} \Delta u_i - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + F_i .$$

Dazu die Inkompressibilitätsbedingung: $\frac{\partial u_k}{\partial x_k} = 0$.

Diese Gleichungen sind im Gegensatz zu den übrigen Grundgleichungen der Physik infolge der „Trägheitsterme" $u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$ nicht linear (die Bezeichnung ist verständlich, wenn man beachtet,

[1]) 6. und 7. Mitteilung: Kolloid-Z. **75**, 20; **76**, 16 (1936).

[2]) War als 9. Mitteilung geplant, als welche die ursprüngliche 8. Mitteilung erscheinen wird.

[3]) Wir sind Herrn Dr. R. Simha für seine Mitteilungen und Aussprachen betreffs der folgenden Ausführungen über die Theorie der Trägheitskräfte zum besten Dank verpflichtet.

daß links die „Trägheitsreaktionen" $\frac{du_i}{dt}$ der Masseneinheit stehen). Infolge der sich daraus ergebenden großen mathematischen Schwierigkeiten ist es nur in vereinzelten Fällen gelungen, strenge Lösungen dieses Gleichungssystems anzugeben. Von diesen sind die einfachsten und wichtigsten die Couette-Strömung und die Poiseuille'sche Rohrströmung, bei welchen für homogene inkompressible Flüssigkeiten die Trägheitsglieder exakt fortfallen. In der klassischen Widerstandstheorie sowie bei der Berechnung der Viskosität von Suspensionen vernachlässigt man aber nach dem Vorgange von Stokes die Trägheitsterme, löst also für den stationären kräftefreien Fall das Gleichungssystem:

$$\eta \Delta u_i = \frac{\partial p}{\partial x_i}$$

$$\frac{\partial u_k}{\partial x_k} = 0.$$

Als Kriterium für die Gültigkeit dieser Näherung gilt, wie schon gesagt, die Größe der „Reynolds'schen Zahl" $R = \frac{a \cdot u \cdot \varrho}{\eta}$ (a charakteristische Länge, u Geschwindigkeit des Widerstandskörpers, $\frac{\eta}{\varrho}$ kinematische Viskosität). Tatsächlich ist z. B. das Stokes'sche Widerstandsgesetz bei kleinen R-Werten bis zu 0,2 experimentell bestätigt.

Man kann nun versuchen, die Lösung der Stokes'schen Näherungsgleichungen zum Ausgangspunkt einer Reihenentwicklung nach R zu machen, indem man mit ihr in die vollständigen Gleichungen eingeht und die Glieder $u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$ als „Störungsterme" betrachtet. Doch gelingt es auf diese Weise nicht, eine die Randbedingungen erfüllende Lösung zu finden (Paradoxa von Stokes und Whitehead). Der tiefere Grund hierfür wurde für das translatorische Widerstandsproblem von Oseen (11) aufgezeigt. Hier soll eine analoge Überlegung für den in Dilatations- bzw. Rotationsströmung befindlichen Körper angestellt werden.

Man macht die Annahme, daß die Strömung im Viskosimeter dargestellt werden kann durch $u_i^0 + u_i$, wobei u_i^0 den ungestörten Anteil der Grundströmung und u_i die zusätzliche Störung infolge Anwesenheit des suspendierten Teilchens angibt. Dann schreiben sich die Trägheitsglieder in folgender Form:

$$(u_k^0 + u_k)\frac{\partial (u_i^0 + u_i)}{\partial x_k} = \underbrace{u_k^0 \frac{\partial u_i^0}{\partial x_k}}_{\text{I}\,(r)} + \underbrace{u_k \frac{\partial u_i^0}{\partial x_k} + u_k^0 \frac{\partial u_i}{\partial x_k}}_{\text{II}\left(\frac{1}{r^2}\right)} + \underbrace{u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}}_{\text{III}\left(\frac{1}{r^5}\right)}.$$

Die Ausdrücke I hängen nur von der bekannten Grundströmung ab. Im Falle einer rotierenden Kugel stellen sie z. B. die Zentrifugalglieder dar und können in den Druck hineingenommen werden. Betrachten wir nun die Dimensionen von II und III. Die Einstein'sche Störung ist proportional $\frac{1}{r^2}$, $u_i^0 \sim r$. Daraus folgen die neben II und III hingeschriebenen Potenzen von r. Das Reibungsglied ist dagegen $\sim \frac{1}{r^4}$. Wir sehen daraus, daß in hinreichend weit vom Festkörper entfernten Gebieten die sogenannten „Hauptträgheitsterme" II die Reibungsglieder auch bei noch so großer kinematischer Viskosität überwiegen. Genau der gleiche Schluß gilt für die Rotation. Um einen konsequenten Ausgangspunkt für eine Störungsrechnung in unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsgebieten[4]) zu gewinnen, müssen also die Hauptträgheitsglieder

$$u_k \frac{\partial u_i^0}{\partial x_k} + u_k^0 \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$$

von vornherein mitgenommen werden. Dann kann der Einfluß der Nebenträgheitsterme III als Störung berechnet werden. Auf diese Weise erhält man etwa für eine auf Hauptachsen bezogene Dilatationsströmung mit den Dilatationskomponenten a_{kk}^0 ein Gleichungssystem, welches sich von der entsprechenden Oseen'schen Gleichung für das Widerstandsproblem hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß die Koeffizienten nicht mehr konstant sind. Infolge der hierdurch erwachsenden Schwierigkeiten gelang es bisher noch nicht, für diesen und den ähnlichen Fall der rotierenden Kugel bzw. des Ellipsoids, die vollständige Lösung anzugeben[5]).

[4]) Gilt für die üblichen Viskosimeter und ist nicht mit dem Wandeinfluß zu verwechseln.

[5]) Bezüglich der Rotation siehe den zusammenfassenden Bericht: Mh. Chem. **71** (1937).

Einstweilen läßt sich soviel sagen, daß in der Nähe eines suspendierten Teilchens in erster Näherung die Strömung genau die gleiche wie bei Vernachlässigung der Trägheitsglieder ist. Das heißt, Rotations- und Dilatationsanteil der Grundströmung ergeben keine Kraft und letzterer auch kein Drehmoment auf das Teilchen. Ungeklärt ist noch die Frage des Verhaltens in großer Entfernung, welches für die dissipierte Energie und damit für die Erhöhung der inneren Reibung maßgebend ist. Während bei Oseen eine Dissymmetrie der Strömung vor und hinter dem Körper herrscht, fällt dieser Unterschied hier weg. Es läßt sich aber einstweilen noch nicht feststellen, ob die Störung im „Trägheitsfall", so wie bei der Translation im Bugwasser, rascher abklingt. Nicht anzunehmen ist, daß sie langsamer abklingt als im Einsteinschen (trägheitslosen) Fall. Es ist also durchaus möglich, daß die innere Reibung hier weniger erhöht wird als bei Abwesenheit von Trägheitskräften.

Die oben angeschriebenen Gleichungen gelten nur für die Couette-Strömung, jedoch gibt es auch in der Poiseuille-Strömung sogenannte Couette-Terme, für die ähnliches gelten wird (8). Bei Abweichungen von den übrigen Einsteinschen Voraussetzungen sind jedoch in beiden Apparaten verschiedene Werte zu erwarten. Die Experimente (9) zeigten dies tatsächlich für höhere Konzentrationen sowie für ihre Stäbchenmodelle. Für Kugeln konnten Trägheitswirkungen im linearen Konzentrationsbereich noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Da sie aber neue Erklärungsmöglichkeiten für das Zustandekommen mancher Fließanomalien bieten, deren Auftreten bisher immer durch das Vorhandensein länglicher Teilchen erklärt wurde, haben wir die Untersuchungen daher auch hinsichtlich der Vergleichbarkeit von konzentrischem Zylinderapparat und Kapillarviskosimeter ausgeführt.

Methodik.

a) Glaskugeln. Als Kugelmodell diente der schon früher (9) verwendete Glasschmelz. Die Radien der sehr gleichmäßigen und auch von der Idealgestalt wenig abweichenden Kugeln betrugen in den verwendeten Größen im Mittel: $a = 0{,}016; 0{,}014; 0{,}0125; 0{,}0075$ cm; siehe Fig. 1.

Der Glasschmelz wurde wieder in einer starken Lösung von Quecksilber(2)nitrat in konzentrierter Salpetersäure als Flüssigkeit beträchtlicher kinematischer Viskosität suspendiert, deren Dichte je nach der Kugelsorte durch konzentrierte Salpetersäure bis auf die dritte Dezimale der Kugeldichte austariert war. Da die Dichten der einzelnen Kugeln auch innerhalb einer Sorte variieren (die Ursache hierfür sind wechselnd eingeschlossene Luftblasen), wurden sie nach der Schwebemethode im Thermostaten bei der Meßtemperatur fraktioniert, wobei die mehr als zwei Stunden völlig stabile Fraktion verwendet wurde.

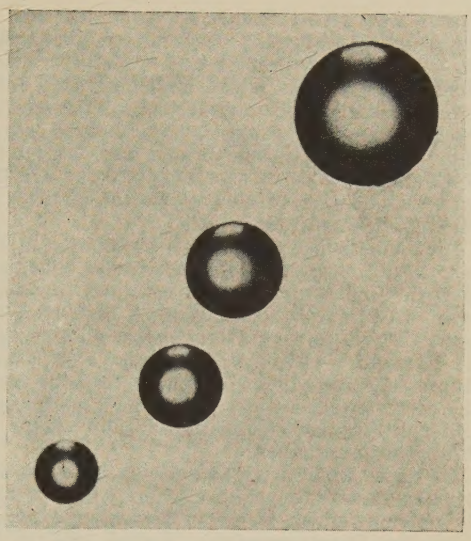


Fig. 1. Glaskugeln 50× vergr. (Die Radien stimmen mit denen im Text nicht völlig überein, da dort die Mittelwerte angegeben sind.)

b) Glasstaub. Da es nicht möglich war, wesentlich kleinere Glaskugeln zu erhalten, wurde auch Glasstaub als Modell verwendet. Dieser war sowohl in bezug auf Form als auch auf Größe sehr inhomogen. Allerdings kamen keine sehr anisotropen Teilchen vor. Die Größe schwankte zwischen der unserer Kugelmodelle, also 200 μ und feinstem Staub von etwa 5 μ Durchmesser. Es mußte daher wieder eine Fraktionierung vorgenommen werden, welche auf folgende Weise gelang: Die Teilchen sedimentierten in Wasser zwar je nach ihrer Größe mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, doch wurden bei Anwesenheit vieler verschiedener Partikel die kleinen vielfach mitgenommen. Man mußte daher die Sedimentationsstrecken für die einzelnen Fraktionen von vornherein möglichst trennen. Der Glasstaub wurde in einen 5 cm weiten, 40 cm hohen Zylinder eingefüllt. Durch ein von oben bis fast zum konischen Boden des Zylinders reichendes Rohr strömte Wasser zu, welches die Teilchen aufwirbelte und dessen Steiggeschwindigkeit im Zylinder gerade so groß war, daß die rasch sedimentierenden, großen Teilchen nicht bis zur Oberfläche mitgeführt wurden. Von der Oberschichte strömte das Wasser mit den noch schwebenden Teilchen durch einen Überlauf zum Boden eines zweiten, 10 cm weiten Gefäßes, in welchem die Steiggeschwindigkeit viermal kleiner war, so daß sich eine zweite Fraktion in diesem Gefäß absetzte und nur der feinste Staub mit dem Wasser über den Rand des Gefäßes in eine flache Schale floß, in welcher er sich als dritte Fraktion ausschied.

Die mittleren Größen der beiden verwendeten Fraktionen II und III betrugen: $\bar{a}_{II} = 32\,\mu$, $\bar{a}_{III} = 9\,\mu$. Sie wurden durch Ausmessung einer größeren Zahl von Partikeln im Lichtbild bestimmt.

c) Versuche im Couette- (rotierenden Zylinder-) Apparat. Der verwendete Couette-

Apparat war seiner Bauweise nach mit dem von Eirich und Mitarbeitern verwendeten identisch, jedoch wesentlich vergrößert und verfeinert. Die genauere Konstruktion sowie diejenige des doppelmanteligen auf $\pm 0{,}05^0$ regulierten Luftthermostaten, in welchem sich der ganze Apparat befand, wird an anderer Stelle beschrieben werden. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Viskositätserhöhung wurde bei vier verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten: 1,64, 2,74, 4,95, 8,99 sec^{-1} untersucht.

Die Abmessungen der aus Glas gebauten Zylinder waren: Rotationsgefäß, lichte Weite des äußeren Zylinders 5,90 cm, Außendurchmesser des inneren Zylinders 4,12 cm; Torsionszylinder, äußerer Durchmesser 4,98 cm, innerer Durchmesser 4,73 cm; mittlerer Abstand d zwischen Rotations- und Torsionszylinder 0,38 cm. Das Rotationsgefäß war zur genauen Zentrierung auf der Drehscheibe mittels eines Kreuzschlittens verschiebbar und samt dieser Vorrichtung abzuschrauben.

Da unser Apparat eigentlich aus zwei Couette-Systemen besteht, einem zwischen Torsionszylinder und innerem, einem zwischen diesem und äußerem Mantel des Rotationsgefäßes, welche sich in ihrer Wirkung addieren, erhält man für eine bestimmte Winkelgeschwindigkeit zwei mittlere Schergeschwindigkeiten. Der Mittelwert für diese kann aus $\bar{u}_A$ und $\bar{u}_I$ des äußeren bzw. des inneren Couette-Systems berechnet werden.

d) Versuche mit Druckviskosimetern. Die Glaskugelsuspensionen wurden ferner in drei verschiedenen Druckviskosimetern gemessen. Die Viskosimeter waren so dimensioniert, daß die meßbaren Bereiche der Fließgeschwindigkeiten von je zwei Viskosimetern einander teilweise überdeckten. Zwangsläufig tritt am Beginn und am Ende der Messung zwischen der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Druckviskosimeters eine Niveaudifferenz auf. Diese betrug z. B. bei den großen Viskosimetern A und B 1,2 cm. Bei dem spezifischen Gewicht von 2,81 der Suspensionsflüssigkeit ergibt sich ein Druck von 3,4 cm Wassersäule, der bei allen Messungen zu Beginn zum angewendeten Überdruck zu addieren, am Ende der Messung abzuziehen ist, sich also im Verlauf der ganzen Messung heraushebt. Wird er aber auch nur vorübergehend mit dem angewendeten Überdruck vergleichbar, so machen sich Störungen bei dessen Messung bemerkbar. Daher konnte in diesen Viskosimetern nur bis zu Drucken von ungefähr 12 cm Wassersäule gemessen werden, entsprechend einer Minimalgeschwindigkeit von 3—4 cm pro Sekunde. Für Messungen bei noch kleineren Geschwindigkeiten wurde zur Verringerung des Markenabstandes das Durchflußvolumen des kleinsten Viskosimeters (C) möglichst vermindert und dem Vorratsgefäß zwischen den Meßmarken eine flachgedrückte Form gegeben. Das Gefäß im anderen Schenkel des Viskosimeters erhielt einen so großen Durchmesser, daß das Flüssigkeitsniveau sich bloß um einige Millimeter verschob. In diesem Viskosimeter wurden Fließgeschwindigkeiten von 1,4 cm/sec erreicht.

Die drei Viskosimeter hatten folgende Dimensionen:

	A	B	C
Radius der Kapillare in cm	0,203	0,117	0,060
Länge der Kapillare in cm	75,6	60,0	30,0
Durchflußvolumen in ccm	21,1	14,4	3,64
Gesamtinhalt in ccm	80,2	42,0	8,5

Die Reynolds-Zahlen für die reine Flüssigkeit zeigen, daß die Strömung laminar und weit von der Turbulenzgrenze entfernt war. Die Wahl der Dimensionen bewirkte durch die Kapillarenlänge auch eine nahezu völlige Ausschaltung störender Anlaufeffekte. Der Wert der berechneten Hagenbach'schen Korrektur betrug 0,3 Proz., also ein innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen liegender Betrag. Die Anlaufstrecke, in welcher die Geschwindigkeitsverteilung noch nicht parabolisch ist, das Poiseuille'sche Gesetz also noch nicht gilt, ist nach der Regel von Boussinesq (12) berechnet nur etwa 1 cm lang, also in Proz. der Rohrlänge ausgedrückt etwa um eine Größenordnung kleiner als bei den üblichen Apparaten (13).

Der Druck wurde von einem 30 Liter fassenden Manostaten geliefert. Zur Druckmessung wurde ein schon früher beschriebenes Henry'sches Kapillarmanometer verwendet. Leider zeigte sich, daß infolge der durch die Modelldimensionen bedingten Kapillarenweiten die Volumsverschiebungen so rasch vor sich gingen, daß die Wasserbewegungen im Manostat und Manometer dagegen merklich zurückblieben. Die daraus resultierenden Druckschwankungen und Ableseungenauigkeiten bilden die größten Fehlerquellen dieser Versuchsreihe, zusammen etwa 1—2 Proz. Alle Versuche wurden im Thermostaten bei 25,00 Grad ausgeführt.

e) Kapillarviskosimeter mit veränderlicher Einfüllhöhe. Bei diesen Versuchen wurde die Variation der Fließgeschwindigkeit dadurch erreicht, daß die Niveaudifferenz und damit der die Flüssigkeit treibende Druck durch Änderung der eingefüllten Flüssigkeitsmenge variiert wurde (14). Bei dieser Arbeitsweise wurden die Drucke als Zeitintegral nach Grüneisen (15) berechnet. Die Durchmesser der Kapillaren wurden so gewählt, daß es bei Verwendung von Kugeln verschiedener Größe gelang, bei den einzelnen Messungen die Variablen: Fließgeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgefälle (bzw. die mit diesen und den Kugelradien gebildeten Reynolds-Zahlen) und Wandabstand immer möglichst konstant zu halten. Die Viskosimeter hatten folgende Abmessungen:

	I	II
Radius der Kapillare in cm	0,143	0,123
Länge der Kapillare in cm	30,0	36,0
Durchflußvolumen in ccm	15,8	15,8
Gesamtinhalt in ccm	40—60	30—60

Die Unterschiede der Radien sind des r^4-Gesetzes wegen klein.

Ergebnisse.

a) Couette-Apparat. Die erhaltenen Meßergebnisse im Couette-Apparat sind in den Tabellen I und II wiedergegeben. Der Gang des Ablenkungswinkels mit der Geschwindigkeit bei einer Konzentration ist im wesentlichen linear, ein Zeichen dafür, daß weder Flüssigkeit noch die suspendierten Kugeln Trägheits- oder elastische Effekte verursachen. Die gefundenen Werte liegen mit einer Ausnahme über den nach Einstein berechneten. Da eine Quellung ausgeschlossen ist und auch ein Wandeinfluß in diesem

Tabelle I.
Glaskugeln im Couette-Apparat bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten Ω,

a cm	$\frac{d}{2a}$	Ω	R_D	R_R	η_{sp} 2 Proz.	4 Proz.	6 Proz.
0,016	12	1,64	0,5	0,020	0,055	0,119	0,198
		2,74	0,8	0,032	0,054	0,117	0,201
		4,95	1,5	0,06	0,054	0,118	0,198
		9,0	2,7	0,11	0,052	0,114	0,201
0,0075	29	1,64	0,2	0,008	0,053	0,109	0,210
		2,74	0,3	0,012	0,051	0,120	0,212
		6,95	0,6	0,024	0,052	0,110	—
		9,0	1,1	0,045	0,049	0,110	0,216

Umfang keinesfalls in Frage kommt, kann diese Erhöhung nur auf die Konzentrationswechselwirkung der Kugeln zurückzuführen sein. Vergleichen wir diese mit den Werten, welche der von Guth, Gold und Simha (8, 16) abgeleiteten Formel: $\eta = \eta_0(1+2{,}5\,c+14{,}1\,c^2)$ entstammen, so erkennt man eine weitgehende Übereinstimmung (siehe Fig. 2).

Tabelle II. 2 Proz. Glasstaub im Couette.

Fraktion	$\frac{d}{2a}$	Ω	R_D	η_{sp}
II ($a \div 32\,\mu$)	120	1,64	0,15	0,074
		2,74	0,25	0,074
		4,95	0,47	0,075
		9,0	0,83	0,072
III ($a \div 9\,\mu$)	420	1,64	0,05	0,076
		2,74	0,08	0,078
		4,95	0,18	0,078
		9,0	0,25	0,076

Der Glasstaub ergibt höhere Werte. Diese Abweichungen infolge der nichtkugeligen Teilchengestalt kann man durch einen vergrößerten Faktor beschreiben. Derselbe errechnet sich zu 3,75, einem Wert, der dem Achsenverhältnis von 1:2, das sich bei der photographischen Vermessung der Teilchen im Durchschnitt ergibt, etwa entspricht.

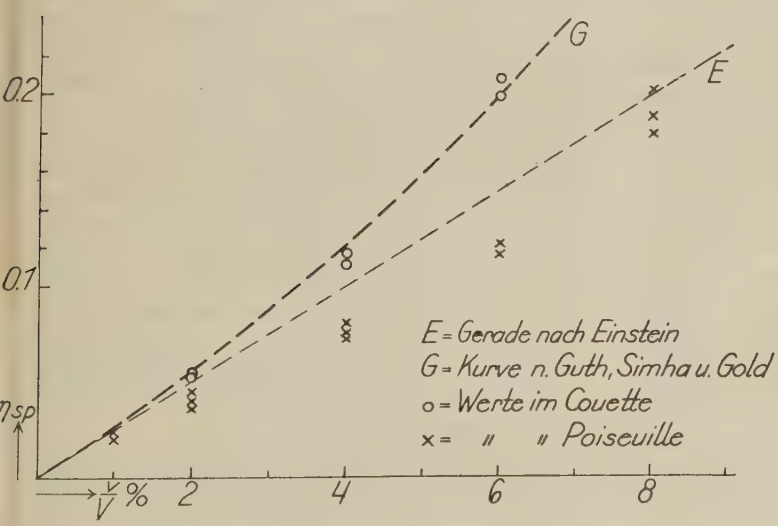


Fig. 2

b) Druckviskosimeter. Die mit den Druckviskosimetern erhaltenen Werte folgen auszugsweise in der Tabelle III. Zunächst fiel auf, daß die Konstanz der Produkte $p \cdot t$ für die reine Flüssigkeit recht befriedigend war, sich aber durch die Anwesenheit der Kugeln vor allem in der engsten Kapillare sehr verschlechterte. Noch deutlicher zeigten die relativen Viskositäten eine Geschwindigkeitsabhängigkeit, welche bei niedrigen Reynolds-Zahlen ausgeprägter ist. Daraus ergibt sich, wie aus den Couette-Versuchen, daß das Suspensionsmittel normal fließt und die Kugeln die Ursache der Anomalien sein müssen.

Tabelle III. 2 Proz. Glaskugeln ($a = 0{,}0125$ cm) in 3 Druckviskosimetern A, B und C.

A; $r = 0{,}202$ cm; $r/a = 16$					B; $r = 0{,}117$ cm; $r/a = 9{,}4$					C; $r = 0{,}060$; $r/a = 4{,}8$				
$p \cdot t$	$\bar{u}$	R_D	R_R	η_{sp}	$p \cdot t$	$\bar{u}$	R_D	R_R	η_{sp}	$p \cdot t$	$\bar{u}$	R_D	R_R	η_{sp}
483	4,4	0,8	0,050	0,036	2550	2,6	0,5	0,050	0,042	4680	1,6	0,3	0,060	0,043
482	5,8	1,1	0,070	0,035	2540	4,2	0,8	0,085	0,035	4610	2,2	0,4	0,080	0,038
480	9,3	1,7	0,105	0,034	2545	5,8	1,1	0,120	0,034	4580	2,7	0,5	0,105	0,034
481	12,5	2,3	0,145	0,033	2540	7,4	1,4	0,150	0,032	4550	3,5	0,6	0,125	0,032
479	13,9	2,6	0,165	0,032	—	—	—	—	—	4550	3,8	0,7	0,150	0,030

In Fig. 2 und 3a, in welchen η_{sp} einmal gegen $\frac{v}{V}$, das anderemal gegen $\bar{u}$ aufgetragen erscheint, sieht man ferner, daß alle Werte beträchtlich unter den Couette'schen bzw. unter den berechneten liegen. Und zwar senken sich die Viskositäten bei zunehmenden Fließgeschwindigkeiten $\bar{u}$ ($\bar{u}$ ist proportional R!) zuerst rascher, um darauf konstanten Endwerten zuzustreben. Aus der Lage der Kurven der einzelnen Viskosimeter ergibt sich, daß der Wandeinfluß bei niedrigen Konzentrationen gering ist, in höheren Konzentrationen aber im Gegensatz zur Erwartung (7,8) eine Verminderung der Viskositäten bewirkt.

Tabelle IVa. 2 Proz. Glaskugeln im Viskosimeter I und II.

I; $r = 0{,}143$ cm					II; $r = 0{,}123$ cm				
a (cm)	r/a	R_D	R_R	η_{sp}	a (cm)	r/a	R_D	R_R	η_{sp}
0,0075	19	1,0 2,0	0,052 0,105	0,035 0,033	0,0075	16,5	0,9 2,0	0,054 0,120	0,036 0,035
0,016	9	2,5 5,0	0,28 0,55	0,040 0,038	0,0125	9,8	2,0 4,2	0,194 0,41	0,043 0,038
					0,016	7,7	2,5 5,0	0,33 0,65	0,045 0,040

Tabelle IVb. Viskositäten bei gleichen Reynolds-Zahlen u. Wandabständen (2%).

a	r	r/a	R_D	R_R	η_{sp}
0,0075	0,143	19	2,0	0,105	0,033
0,0075	0,123	16,5	2,0	0,120	0,035
0,0125	0,202	16,2	1,7	0,105	0,034
0,0075	0,143	19	1,0	0,052	0,035
0,0075	0,123	16,5	0,9	0,054	0,036
0,0125	0,202	16,2	0,8	0,050	0,036

c) Für die weitere Betrachtung der Funktionen von Wandabstand, Scher- und Fließgeschwindigkeiten müssen die Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Kugeln und wechselnden Kapillaren verglichen werden. Wegen der großen Schwierigkeiten, die nötigen Verhältnisse von Kugel- und Kapillarenradien, bzw. $2\bar{u}/a$ und $\bar{u}$ oder r/a und $\bar{u}$ jeweils als Parameter zu bekommen, müssen wir uns mit einem wenig umfangreichen Material begnügen. Nach den in Tabelle IVa und b angeführten Messungen in Ostwald-Viskosimetern mit veränderlicher Niveaudifferenz scheint der Wandeinfluß bei konstanter R_D die Viskosität zu steigern. Die gefundenen Unterschiede sind allerdings zu wenig ausgeprägt, um unter diesen Umständen eine Aussage zu gestatten. Es scheint ferner, wie schon aus dem Kurvenverlauf in Fig. 3a zu ersehen ist, daß der Gang der Viskositäten durch Einfluß und teilweise Kompensation zweier Wirkungen kompliziert wird. Bei kleinen $\bar{u}$ steigen nämlich die η_{sp} so an, daß sich bei noch weiterer Verkleinerung eine Umkehr der Reihenfolge der Kurven erwarten läßt. Diese Abhängigkeit des Wandeinflusses von der Fließgeschwindigkeit ist um so bemerkenswerter, als sie mit dem allgemeinen Zurückbleiben der Viskosität im Zusammenhang stehen dürfte und noch eine weitere Wechselwirkung zwischen Kapillare und Teilchen andeutet. Die Versuche mit Glasstaub lehren, daß diese Wechselwirkung zwar mit r/a stark abnimmt, immerhin aber noch in Größenordnungen merklich ist, in denen sie auf Grund der bisherigen Anschauungen (8) bereits verschwunden sein müßte (Vgl. Tab. V und II).

Tabelle V. 2 Proz. Glasstaub in Viskosimeter I und II.

I; $r = 0{,}143$ cm					II; $r = 0{,}123$ cm				
Fraktion	r/a	R_D	R_R	η_{sp}	Fraktion	r/a	R_D	R_R	η_{sp}
II ($a \div 32\ \mu$)	45	0,5 1,0	0,011 0,022	0,065 0,062	II ($a \div 32\ \mu$)	38	0,45 0,75	0,012 0,020	0,075 0,073
III ($a \div 9\ \mu$)	160	0,13 0,27	0,001 0,002	0,072 0,072	III ($9 \div a\ \mu$)	137	0,13 0,23*	0,001 0,002	0,075 0,075

Zur Aufdeckung dieser unbekannten Wirkungsweise wurden folgende Zusatzexperimente unternommen. Als Fingerzeig dienten dabei eine Reihe im Laufe der Messungen gemachter auffallender Beobachtungen. So trennt sich z. B. sowohl beim Aufsaugen in die Viskosimeterkugel, als auch beim Einströmen in das untere Vorratsgefäß ein Teil des Suspensions-

mittels rein ab, und zwar beim Aufsaugen als kugelfreie, bis zu 2 mm dicke Oberschicht, beim Einströmen in die Erweiterung als den Flüssigkeitsstrahl begleitende, kugelfreie Zone. Endlich erscheinen jedesmal in dem zuletzt in die Kapillare einströmenden Flüssigkeitsteil die Kugeln merklich angereichert. Es mußte also geprüft werden, ob durch das Einströmen in die Kapillare merkliche Konzentrationsunterschiede entstehen können. Die Störungen an der Ausflußseite konnten in einfacher Weise so ausgeschlossen werden, daß im unteren, weiten Teil der Viskosimeter sowohl bei der Bestimmung von t_0 als auch von t_x energisch gerührt wurde. Dadurch wurde die sonst stattfindende Durchmischung durch Brown'sche Bewegung oder Konvektionsströme ersetzt, ohne daß aber eine Veränderung in η_{sp} beobachtet werden konnte.

a) Für die Versuche zur Konzentrationsänderung wurde ein Gefäß verwendet, bei dem die Flüssigkeit ähnlich wie bei einem Kapillarviskosimeter aus einem Raum von ziemlich großem Querschnitt in die Kapillare eintritt. Nachdem eine Suspension von bekannter Konzentration zur Hälfte ausgeströmt war, wurde die ausgeflossene Menge durch Wägung festgestellt und die Konzentration im ausgeflossenen Teil sowie im Rückstand bestimmt, wobei durch Blindversuche die Fehler der Methode mit $\pm$ 1,5 Proz. festgestellt wurden. Von derselben Größenordnung ergaben sich die Abweichungen bei einer Fließgeschwindigkeit von 8,1 cm/sec, bei einer solchen von 12,0 cm/sec überschritten sie schon 4 Proz. Unter starkem Druck und mit größeren Kugeln fand sich eine Abnahme von 10,6 Proz. Die Konzentrationszunahme in der zurückbleibenden Suspension war viel stärker, besonders wenn man den größten Teil derselben ausfließen ließ. Bei diesen Bestimmungen fanden wir Zunahmen bis zu 25 Proz.

b) Nach den Untersuchungen von Erk (17) ist es für Relativmessungen beim Durchfließenlassen von Kapillaren gleichgültig, ob der Flüssigkeitsstrahl wieder in Flüssigkeit oder in Luft eintritt. Der in kinetische Energie des Strahles verwandelte Teil des angewendeten Druckes geht auf jeden Fall zur Gänze verloren. Man kann daher auch durch Ausfließenlassen in Luft ohne zusätzliche Effekte den Einfluß der vorhin gezeigten Entmischungserscheinungen im unteren Vorratsgefäß ausschalten. Zu diesem Zweck wurden aus einem Kapillartrichter, dessen Kapillare 20 cm lang und 0,12 cm weit war, je 20 ccm reiner Flüssigkeit und einer 2proz. Suspension ausfließen gelassen und die Zeiten gestoppt (Temperaturschwankungen $\pm$ 0,5°). Es zeigte sich, daß beide Flüssigkeiten tropften. Bei weiteren Versuchen wurde daher auch die Tropfenzahl festgestellt und im Mittel bei der Suspension rund 700 Tropfen gegen 650 des reinen Suspensionsmittels bei einer relativen Viskosität von 1,025 gezählt. In einem zweiten Ausflußgefäß gelang es, durch entsprechende Wahl der Fließgeschwindigkeit den Unterschied in der Tropfgeschwindigkeit so zu vergrößern, daß die Suspension in einer Zeit von 89,5 Sekunden schon in glattem Strahl ausfloß, während das Suspensionsmittel in 87,0 Sek. noch tropfte.

Dieser gefundene Unterschied in den Tropfenzahlen, der sich so weit steigern kann, daß die zähere Flüssigkeit ausfließt, während die rascher fließende tropft, beansprucht ein besonderes Interesse. Da eine Änderung der Oberflächenspannung nicht in Frage kommt, ist die Erhöhung der Tropfenzahl für die Suspension ausschließlich auf das Konto der veränderten kinetischen Energie des austretenden Flüssigkeitsstrahles zu setzen. Nun fließt jedoch die Suspension als solche durch die erhöhte Reibung langsamer. Träger der kinetischen Energie, welche das frühere Abreißen der Tropfen bewirken, können also nur die suspendierten Kugeln sein. Ihre Relativgeschwindigkeit gegen die Flüssigkeit ist aber nach (8) sehr klein und außerdem gegen die Fließrichtung gerichtet. Daher kann nicht die Energiedifferenz, sondern nur der veränderte Bremsweg der Kugeln gegenüber dem der durch sie ersetzten, gleichgroßen und massengleichen Flüssigkeitsvolumina ausschlaggebend sein. Tatsächlich kann man beobachten, wie die Kugeln gegen die Tropfenwand in der Fortsetzung der Rohrachse anrennen. Der wesentliche Unterschied besteht also in den durch die Zusammenfassung der Masse bewirkten Trägheitsänderungen und dem dadurch auf die Flächeneinheit des Tropfens in der Verlängerung der Rohrachse von innen verstärkten Druck.

Daraus ergibt sich aber ein wesentlicher Rückschluß auf die Anlaufvorgänge beim Einfließen in die Kapillare. Wenn nämlich die Kugeln durch ihre größere Trägheit ihre kinetische Energie auf einer längeren Strecke aufzehren, so wird ihnen diese auch auf einer längeren Strecke erteilt worden sein. Daraus folgt, daß die Kugeln an der Rohrmündung und im Anfang der Kapillare eine nicht unbeträchtliche Relativgeschwindigkeit gegen die an ihnen vorbei rascher einströmende Flüssigkeit haben werden. Die Folge muß ein verändertes Anlaufprofil und unter Umständen eine geringere Abnahme des wirksamen Druckes sein. Im Zusammenhang damit be-

obachteten wir auch an den Röhrenenden bei sehr raschem Fließen geringe Strahlenbildungen; die Kugeln zeigen also nach Querschnittsänderungen Ablösungsvorgänge an, die sonst nur bei größeren Reynolds-Zahlen eintreten.

Die Relativtranslation in der Anlaufstrecke darf nicht mit der von R. Simha (8) abgeleiteten in der Poiseuille'schen Strömung verwechselt werden, welche laut Ableitung auf η_{sp} ohne Einfluß bleibt. Dagegen muß auf eine wahrscheinlich allgemeine Relativrotation hingewiesen werden. Beträgt nämlich die mittlere Winkelgeschwindigkeit des rotatorischen Anteils der Flüssigkeitsströmung in einem unserer Fälle $\bar{\omega} = \frac{\Delta p \cdot a}{8 \eta l} \doteqdot 50\ \text{sec}^{-1}$, so bedeutet das, daß die Kugeln, um diese voll mitzunehmen, acht Umdrehungen in der Sekunde vollführen müßten. Das scheint nun keineswegs der Fall zu sein. Man kann zwar ohne genauere kinematographische Verfolgung die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Kugeln nicht angeben, doch läßt sich an einzelnen, durch eingeschlossene Luftbläschen gekennzeichneten Individuen in der Nähe der Rohrwand die Umdrehung angenähert verfolgen. Man beobachtet so in dem obigen Beispiel 2 bis 3 Touren/Sekunde. Die Relativgeschwindigkeit gegen die Rotation der reinen Flüssigkeit ist also jedenfalls erheblich, um so mehr, als an der Rohrwand der oben berechnete Mittelwert von 50 noch übertroffen wird.

Besprechung der Resultate.

Als wichtigster Befund sollen die Ergebnisse im Couette-Apparat an die Spitze gestellt werden. Durch sie wird die schon von einer Reihe von Autoren untersuchte Einstein'sche Formel in einer hinsichtlich der Teilchengestalt und Quellung exakten Weise geprüft und bestätigt. Bei den höheren, den Einstein'schen Gültigkeitsbereich übersteigenden Konzentrationen stimmen die gefundenen Werte in einem bis zu 6 Proz. untersuchten Bereich mit der erweiterten Formel (8, 16) gut überein.

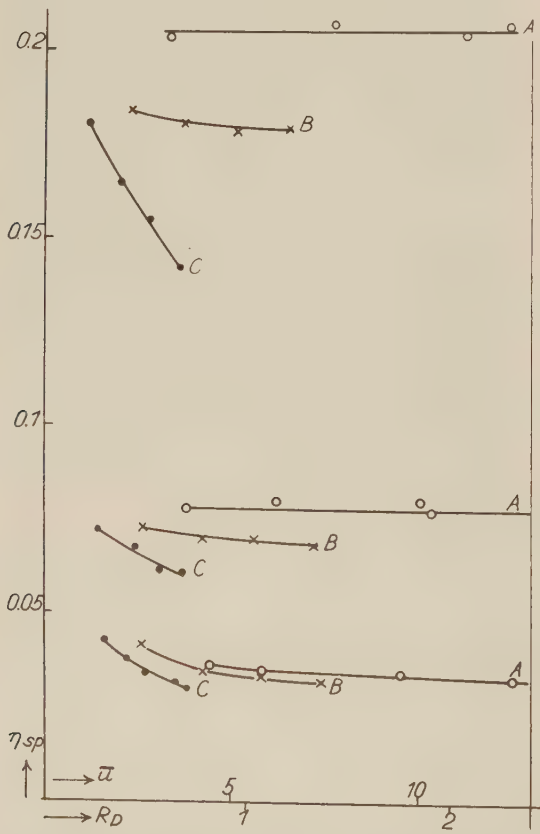


Fig. 3a. Viskositäten in drei Druckviskosimetern A>B>C aufgetragen gegen die mittlere Fließgeschwindigkeit oder R_D.

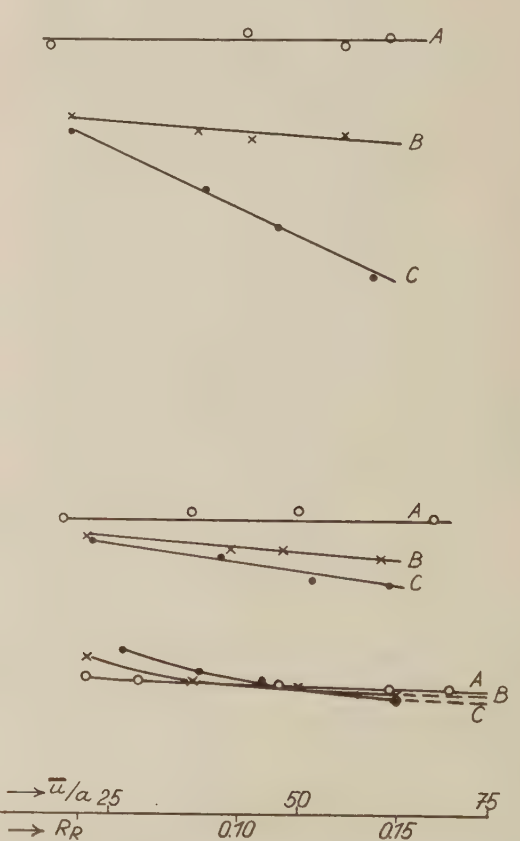


Fig. 3b. Dasselbe aufgetragen gegen das halbe mittlere Geschwindigkeitsgefälle oder R_R. (Statt $\bar{u}/a$ lies $\bar{u}/r$.)

Als hauptsächlichstes Ergebnis der Modellversuche in Kapillarviskosimetern kann das allgemeine Zurückbleiben der relativen Viskosität gegenüber den theoretisch geforderten und im Couette-Apparat gefundenen Werten angesehen werden. Die Schwierigkeiten für den experimentellen Entscheid über die Ursachen dieses Zurückbleibens liegen in den durch die Größe der Modelle bedingten Kapillarenweiten und sind derart, daß man immer die gerade untersuchte Variable bei Konstanthaltung der übrigen nur in einem sehr geringen Bereich variieren kann, ohne die durch die Reynolds-Zahlen vorgeschriebenen Ähnlichkeitsbedingungen zu verletzen. Jedenfalls ist es die Größe der Modelle, auf welche die Abweichungen teils direkt, teils in ihrer Beziehung zur Kapillarenweite zurückgeführt werden können. Ein Beweis dafür ist darin zu erblicken, daß beim Übergang von den Kugeln zum höherdispersen Glasstaub eine Annäherung an die im Couette gefundenen Werte zu verzeichnen ist. Ferner ergibt sich bei kleineren Fließgeschwindigkeiten bzw. nicht zu weiten Kapillaren stets eine Viskositätsabnahme mit Zunahme von Fließgeschwindigkeit oder Teilchenradius. Da die übrigen Ähnlichkeitsbedingungen dabei stets konstant gehalten wurden, unterscheiden sich diese Größen nur um einen Zahlenfaktor von der mit dem Teilchenradius gebildeten Reynolds-Zahl. Die in der Einleitung gemachten Ausführungen können also an Hand des Experiments dahin erweitert werden, daß mit der Vergrößerung von Reynolds Zahlen, also auch der Trägheitswirkungen, eine Verminderung der relativen Viskosität einhergehen kann.

Die mit Hilfe der Zusatzexperimente wahrscheinlich gemachten Relativbewegungen der Teilchen bieten nun einen Weg, diesen allgemeinen Befund, welcher durch Konzentration und Wandwirkungen stark beeinflußt wird, eingehender zu beschreiben. Es ergibt sich nämlich durch diese Relativbewegungen ein Hinweis, welche Geschwindigkeiten in die die Trägheitswirkungen kennzeichnenden Reynolds-Zahlen eingesetzt werden sollen. Die mittlere Fließgeschwindigkeit ist nämlich als Näherung nur in der Couette-Strömung gestattet, in welcher wegen des Fortfalls der Translationskomponente und durch das Mitmachen der Rotation im trägheitslosen Fall nur der Dilatationsanteil der Strömung gestört wird: Da die Geschwindigkeit derselben wegen der Ortsabhängigkeit nur allgemein angegeben werden kann, muß zur Bildung einer dimensionslosen Größe analog der Reynolds'schen die mittlere Geschwindigkeit der Grundströmung herangezogen werden, welche gleich der halben Umfangsgeschwindigkeit ist[6]).

Befindet sich das Teilchen in einer Poiseuille-Strömung, so gilt in bezug auf die Couette-Terme, die auch hier auftreten, dasselbe. Charakteristisch dürfte also wieder eine mit der mittleren Durchflußgeschwindigkeit $\bar{u}$ gebildete Reynolds-Zahl sein. Dieses Vorgehen bietet auch den Vorteil, daß man so von der Zerlegung der Strömung in die Komponenten, deren physikalische Berechtigung aussteht, unabhängig ist, indem man in der Fließgeschwindigkeit der gesamten Suspension die Deformationsgeschwindigkeiten mit berücksichtigt. Auch für den ortsabhängigen Teil der Dilatation (und Rotation) kann dies solange als Näherung gelten, als die resultierenden Relativgeschwindigkeiten der Kugeln sehr klein sind. Bei unseren trägen Teilchen ist dies jedoch, wie sich zeigt, nicht mehr der Fall. Die auftretenden Effekte müssen daher je nach der gestörten Strömungsart durch verschiedene Reynolds-Zahlen gekennzeichnet werden. Wir erhalten nach Einsetzen jeweils der Geschwindigkeit der Grundströmung (Dilatation), der Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit[7]) oder der Translationsgeschwindigkeit der Teilchen 3 Reynolds-Zahlen R_D, R_R und R_T, welche sich jede von der anderen um einen Faktor a/r unterscheiden: $R_D \cdot a/r = R_R$; $R_R \cdot a/r = R_T$. Demzufolge wird der Einfluß der Teilchentranslation meistens verschwinden (8). Von den beiden anderen Reynolds-Zahlen überschreitet R_D mit Zunahme der Fließgeschwindigkeiten zuerst, später auch R_R für die Anwendung der Einstein'schen Formel kritische Grenzwerte, deren Beträge wir übrigens nicht kennen, sondern nur in Analogie zu den Widerstandswerten klein gegen 1 annehmen müssen.

An Hand unserer Versuche läßt sich nun zeigen, daß neben den bereits (mit $\bar{u}$) berücksichtigten R_D auch die rotatorischen Reynolds-Zahlen von Bedeutung sind. Trägt man in Fig. 3b die Werte aus den Druckviskosimetern gegen R_R auf, so erkennt man nunmehr die Einflüsse von Fließgeschwindigkeit und Wandabstand wesentlich besser als aus Fig. 3a. Bei niedrigen Reynolds-Zahlen und Konzentrationen bewirkt ein ungünstiges Verhältnis von Kapillaren- zu Kugel-

[6]) Verwendet man statt dessen $\frac{1}{2}$ Geschwindigkeitsgefälle × Teilchenradius, so erhält man eine rotatorische Reynolds-Zahl, die aber im Couette sehr klein bleibt.

[7]) Korrekt müßte die mittlere Geschwindigkeit der Relativrotation eingesetzt werden.

radius wie in der Theorie (7, 8) eine Erhöhung der Viskosität[8]). Die Erniedrigung der Viskositätswerte erfolgt mit zunehmenden R_R und führt in den engeren Kapillaren zu einer viel stärkeren Senkung und in der Folge zu einer Überschneidung der Kurven. Wandeinfluß und Trägheit verstärken sich also in ihren Wirkungen. Bei Erhöhung der Konzentration kommt diese als weiterer multiplikativer Faktor dazu und die Überschneidung der Kurven tritt bereits bei kleineren Reynolds-Zahlen auf. Bei unseren Versuchen fällt bei 6 Proz. der Schnittpunkt schon vor unsere ersten Kurvenpunkte. Irgend eine empirische, quantitative Deutung der Kurven, wie sie vor Kenntnis des Einflusses von R_R versucht wurde (7, 9), oder die naheliegende Extrapolation für sehr kleine Reynolds-Zahlen soll hier nicht erfolgen, da in den Werten noch mindestens eine nicht konstant gehaltene Größe (R_R in 3a, R_D in 3b) steckt und zu ihrer Eliminierung in Tabelle IVa noch zu wenig verwendbare Resultate enthalten sind. Diese zeigen nur durch die Konstanz der in Tabelle IVb zusammengestellten Daten, daß zumindest in nicht zu engen Kapillaren keine weiteren Variablen auftreten. Zuletzt sei noch auf den Umstand hingewiesen, daß bei abnehmenden Kapillarradien die R_R gegen R_D stark zunehmen (Tabelle III) und daher in sehr engen Rohren der Einfluß der Rotation überwiegen wird.

Die Betrachtungen über die Größe der bei unseren Versuchen auftretenden Reynolds-Zahlen zeigen, daß wir mit dem Vorhandensein von Trägheitskräften unbedingt rechnen müssen, und es war naheliegend, diese mit der Abnahme der Viskositäten in Zusammenhang zu bringen. Man darf jedoch nicht übersehen, daß unsere Versuche auch noch andere Erklärungsmöglichkeiten eröffnen, wenn es uns auch scheint, daß diese einen mehr zusätzlichen Charakter haben oder indirekt wieder auf Trägheitskräfte zurückgeführt werden können. Es muß nur ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß es sich in den folgenden Absätzen um Kombinationen handelt, deren Inhalt zwar durch unsere Versuche und den heutigen Stand der Kenntnisse nahegelegt ist, deren experimenteller Nachweis jedoch noch eines sehr umfangreichen Materials bedarf.

So könnte die Relativrotation der Teilchen selbst die Unterschreitung der berechneten Werte verursachen. Bei unseren Modellen ist nämlich sicher in der Mehrzahl der Fälle der Massenschwerpunkt mit dem geometrischen (Kugel-) Mittelpunkt nicht identisch. Die auftretenden Drehmomente können daher denen kurzer Ellipsoide gleichgesetzt werden. Bei diesen treten aber bekanntlich im Falle ihrer Einstellung senkrecht zur Strömungsebene Faktoren unter 2,5 auf.

Den beobachteten Konzentrationsänderungen und Relativbewegungen der Teilchen beim Einströmen in die Kapillare muß ebenfalls eine Wirkung zugeschrieben werden, die vermutlich mit dem viskositätsvermindernden Einfluß des Verhältnisses Kugelradius zu Wandabstand bei größeren Geschwindigkeiten wie auch den Konzentrationseffekten im Zusammenhang steht. Die beobachtete Strahlbildung ist nämlich mit einer Verarmung der Flüssigkeit an Kugeln in den Wandgebieten bzw. mit einer ungleichmäßigen Konzentration im Kapillarquerschnitt gleichbedeutend. Dadurch ist eine der Voraussetzungen des Einstein'schen Gesetzes oder seiner Ausdehnung auf die Poiseuille'sche Strömung verändert. Eine Verminderung der Viskosität durch die Anhäufung der Kugeln in der Rohrmitte könnte man sich dadurch vorstellen, daß in der Achse der Kapillare die Couette-Terme verschwinden, durch deren Störung durch die Kugeln praktisch allein die Vermehrung der dissipierten Energie eintritt. Dies gilt zwar nur genau in der Rohrachse. Aus Stetigkeitsgründen könnte aber die Viskosität gegenüber der mit dem Faktor 2,5 berechneten auch noch in endlicher Entfernung von der Achse geringer sein[9]) [10]). Eine andere Deutung ergäbe sich auf Grund der Orientierung, wenn sich die im geringeren, zentralen Gefälle befindlichen Teilchen leichter senkrecht zur Strömungsebene einstellen, während sie sich im starken Gefälle in der Wandnähe in die Ebene selbst legen.

Aber auch individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Viskosimetern lassen sich durch verschiedene Formen des Überganges vom Vorratsgefäß in die Kapillare (Querdriften) vielleicht

[8]) Dazu muß daran erinnert werden, daß von den beiden Grenzfällen des Wandeinflusses $a/r < 1$ und $a/r \sim 1$ bisher nur der erste als Störung behandelt werden kann und von der Theorie erfaßt wurde. Dabei ergab sich wohl eine Viskositätserhöhung; es bleibt aber seitens der Theorie offen, welche Wirkung für den anderen Grenzfall oder bei Mitberücksichtigung der Trägheit resultieren kann.

[9]) Dagegen ist allerdings einzuwenden, daß bei unseren Fließgeschwindigkeiten die Couette-Terme erst sehr nahe der Achse unbedeutend werden.

[10]) Die ungleiche Konzentrationsverteilung in der Kapillare stellt eine Veränderung dar, die derjenigen beim Fließen thixotroper Sole bemerkenswert gleicht. Bei dieser werden nämlich durch die stärkere Scherung in der Wandnähe Aggregate zerteilt, immobilisierte Flüssigkeit freigesetzt und dadurch in diesen Lamellen die Konzentration erniedrigt.

verstehen. So fügen sich die in Tabelle IVa angeführten Werte nur zum Teil in die Diagramme 3a und 3b. Die den Reynolds-Zahlen nach anschließenden Viskositäten liegen beträchtlich höher. Auch die Unterschiede in den Daten von Tabelle V lassen sich wohl am besten durch einen verschiedenen Kapillareneinzug deuten, da Wandeinfluß wie die unmittelbaren Trägheitswirkungen hier bereits unbedeutend sein müssen.

Es sei noch auf eine Möglichkeit hingewiesen, die auf eine Erklärung von L. Schiller (18) gelegentlich der von ihm an reinen Flüssigkeiten in Röhren beobachteten scheinbaren Viskositätsabnahme vor Beginn der eigentlichen Turbulenz zurückgeht. Danach soll durch Auftreten einzelner schwacher Wirbel die Geschwindigkeit der Kernströmung nivellierend herabgesetzt und der Druckabfall dadurch relativ vermindert werden. Es ist nicht unplausibel, daß die Relativbewegungen der suspendierten Kugeln den Eintritt dieses Zustandes erleichtern, anderseits der Eintritt der vollen Turbulenz durch die Anwesenheit der starren Volumina hinausgeschoben wird. Die Ausbildung von Viskositätsminima in bestimmten Geschwindigkeitsbereichen würde dadurch plausibel.

Das unterschiedliche Verhalten unserer Suspensionen im Couette und Kapillarviskosimeter hängt also mit der Abhängigkeit der Trägheitswirkungen von der Strömungsart zusammen. Da die Rotationskomponenten der Grundströmung im Couette im allgemeinen geringere Werte als im Kapillarviskosimeter aufweisen und außerdem über den ganzen Flüssigkeitsbereich konstant sind, wird der Schlupf der Kugeln gegen die Rotation wesentlich geringer sein. Aber auch abgesehen davon wird der Gültigkeitsbereich der trägheitslosen Näherung in der Poiseuille'schen Strömung viel rascher begrenzt, da in dieser die ortsabhängigen Rotationsgeschwindigkeiten im Trägheitsfall viel ausgiebiger gestört sind. Ein weiterer Unterschied zwischen Couette- schen und Poiseuille'schen Resultaten kann auch so zustande kommen, daß im Zylinderapparat durch den Fortfall der trägheitsbedingten Relativtranslationen eine Reihe von Nebenwirkungen vermieden werden, die im Kapillarviskosimeter durch Verkürzung der Anlaufstrecke höchstens auf ein Minimum reduziert werden können.

Es fragt sich nun, inwieweit die hier gewonnenen Einsichten in die Wirkungen der Trägheitskräfte einen Einfluß auf die aus Viskositätsmessungen an natürlichen Systemen zu ziehenden Schlußfolgerungen haben. Man wird Trägheitseffekte wohl überall dort vermuten dürfen, wo man es mit gröber dispersen Solen zu tun hat und eine zu geringe Viskosität gefunden wurde. Nun bestehen im allgemeinen die gröber dispersen Sole aus Mizellen oder Teilchenaggregaten und der in denselben vorkommende Flüssigkeitseinschluß erhöht die Viskosität so stark, daß die hier beobachteten Effekte kaum zur Geltung kommen werden. Das Umgekehrte gilt bei der Zerteilung von Aggregaten, so daß man die Trägheitswirkungen an Hand der üblichen Fließanomalien oder thixotropen Erscheinungen kaum erkennen wird, ohne daß deswegen diese Einflüsse gering zu sein brauchen. Eindeutig müssen sie aber bei solchen Solen zu erwarten sein, welche aus größeren Primärteilchen bestehen. Dazu brauchen keineswegs die Dimensionen unserer Modelle erreicht zu werden. Wegen der meist viel geringeren kinematischen Viskositäten und höheren Fließgeschwindigkeiten können vielfach kleinere Partikel dieselben Trägheitseffekte entfalten. Dazu kommt, daß die Teilchendichte anders wie bei unseren Modellsuspensionen der Flüssigkeitsdichte nicht angeglichen ist, so daß noch Volumskräfte hinzutreten können.

Tatsächlich hat man an homodispersen Solen verschiedener Teilchengrößen entgegen der Forderung der Einstein'schen Formel bei gleicher Konzentration wiederholt Viskositätsunterschiede festgestellt, welche immer die höher dispersen Sole viskoser zeigten und bisher auf Solvatationsunterschiede zurückgeführt wurden (19). Diese Erklärung mag bei größenordnungsmäßigen Veränderungen der Teilchendimensionen von 0,1 μ abwärts stichhaltig sein, darüber ist aber die absolute Oberflächenveränderung nicht mehr so ausgiebig, daß man vor allem bei lyophoben Solen Solvatationsänderungen als einzige Ursache gelten lassen könnte. Ein hierhergehöriger Fall dürfte zum Beispiel die bekannte Viskositätszunahme beim Homogenisieren der Milch (20) sein. Eine Anomalie, die sich ebenfalls auf Trägheitswirkungen zurückführen lassen wird, besteht in dem auffallend langen linearen Anstieg der Viskosität mit der Konzentration, den eine Reihe von Solen wie zum Beispiel Latex, Stärkesuspensionen, Glykogen, viele dialysierte Metalloxydsole u. a. (21) aufweisen. Diese Erscheinung ist durch eine geringe Konzentrierung in der Kapillarenachse oder eine Einstellung der immer etwas anisotropen Teilchen ohne weiteres plausibel und wohl erst in letzter Linie als eine Verminderung der Solvathülle aus osmotischen Gründen zu deuten. Leider fehlen an solchen

Solen Untersuchungen im Couette-Apparat, welche die Situation weiter klären würden.

Besonders auffallend stimmen die bei der Viskosimetrie des Blutes auftretenden Anomalien mit unseren Erscheinungen überein. So bestätigt A. Rothlin (22) die Vermutungen zahlreicher früherer Autoren, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz den Erythrozyten zuzuschreiben seien. Er beobachtet eingehend eine geschwindigkeitsabhängige Rotation der Erythrozyten und auch eine zellfreie Wandzone. M. Drossbach (23) beschreibt ferner, daß Verkleinerung der Erythozyten die Geschwindigkeitsabhängigkeit aufhebt, Vergrößerung verstärkt, wobei allerdings Konzentrations- und Ladungsänderungen mitwirksam sein dürften. Endlich finden Martini und Mitarbeiter (24), daß die Blutviskosität in Kapillaren, die enger als etwa 20 Erythrozyten-Durchmesser werden, immer stärker sinkt.

Das Objekt, für welches aber durch eine bessere Kenntnis und Berücksichtigung der Trägheitskräfte am meisten gewonnen werden wird, sind die anomalen Turbulenzen. So konnten wir bei Vorversuchen an geeigneten Modellen feststellen, daß die Relativgeschwindigkeiten, deren Auftreten wir hier an Kugeln wahrscheinlich machen konnten, z. B. bei gestreckten Plättchen nicht nur viel ausgeprägter sind, sondern diese auch in besonders lebhafte Rotation um die Längsachse versetzen. Bei der Fortsetzung dieser Arbeiten soll untersucht werden, inwieweit im besonderen Auftreten von Trägheitskräften diejenige vielgesuchte Eigenart kolloider Lösungen liegt [Wo. Ostwald (25)], welche für das vorzeitige Auftreten der Turbulenz verantwortlich ist.

Zusammenfassung.

Einleitend werden die Bedeutung der Trägheitskräfte für die relativen Viskositäten von Kugelsuspensionen besprochen sowie die Schwierigkeiten diskutiert, welche sich bei einer Mitnahme der sogenannten Trägheitsglieder der hydrodynamischen Grundgleichungen für die theoretische Behandlung ergeben.

Während sich das Einstein'sche Gesetz in seiner erweiterten Form im Couette-Apparat mit Hilfe von Suspensionen makroskopischer Kugeln bis 6 Proz. bestätigen ließ, ergeben diese Modelle im Kapillarviskosimeter eine geringere Viskosität. Die Vermutung, daß dieser Effekt durch Trägheitskräfte bewirkt sei, wird durch Experimente gestützt und diskutiert.

Die im Couette-Apparat und Kapillarviskosimeter auftretenden experimentellen Unterschiede sind den verschiedenen Strömungsformen zuzuschreiben, bei denen die Voraussetzung einer Vernachlässigbarkeit der Trägheitskräfte in unterschiedlicher Weise verletzt wird. Das Auftreten und der Gang der Abweichungen lassen sich mit entsprechend gebildeten Reynolds'schen Zahlen in Zusammenhang bringen.

* * *

Wir sind Herrn Prof. Hermann Mark für sein Interesse und die stete Förderung der vorliegenden Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1. Einstein, A., Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906).
2. Jeffery, G. B., Proc. Roy. Soc., Ser. A **1923**, 102.
3. Boeder, P., Z. Physik **75**, 258 (1932).
4. Haller, W., Kolloid-Z. **59**, 61 (1932).
5. Eisenschitz, R., Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 78 (1931); **163**, 133 (1933).
6. Kuhn, W., Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); **68**, 2 (1934).
7. Guth, E., Kolloid-Z. **74**, 147 (1936).
— und R. Simha, Kolloid-Z. **74**, 266 (1936).
8. Simha, R., Kolloid-Z. **76**, 16 (1936).
9. Eirich, Bunzl und Magaretha, Kolloid-Z. **74**, 276; **75**, 20 (1936).
10. Reynolds, O., Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **174**, 38 (1883); **177**, 171 (1886).
11. Oseen, C. W., Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik (Leipzig 1927).
12. Boussinesq, J., C. R. Acad. Sci. **113**, 9, 49 (1891).
13. Schulz, G. V., Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).
14. Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **43**, 190 (1927); **24**, 7 (1919).
15. Grüneisen, E., Wiss. Abh. Phys.-techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1905).
16. Gold, O., Diss. (Wien 1936).
17. Erk, S., Forsch. Arb. a. d. Geb. Ing.wes. **1927**, 288.
18. Schiller, L., Neue Versuche zum Turbulenzproblem. Phys. Z. **25**, 541 (1924).
19. Hatschek, E., Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden 1929).
20. Wiegner, G., Kolloid-Z. **15**, 105 (1914).
21. Freundlich, H., Kapillarchemie, 4. Aufl. (Leipzig 1932).
22. Rothlin, A., Pflügers Arch. **179**, 195 (1920).
23. Drossbach, M., Z. ges. exper. Med. **34**, 373 (1923).
24. Martini, Pierach und Schreyer, D. Arch. klin. Med. **169**, 212 (1930).
25. Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **68**, 211 (1934).

Über Kapillarsysteme, XIX/2.

Die rechnerische und experimentelle Bestimmung des Hohlraumvolumens in kompakter bzw. kohärenter Materie.

Von Erich Manegold.

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

Die elementarste Größe zur quantitativen Kennzeichnung von Hohlraumsystemen stellt die Konzentration des Hohlraums pro ccm des von Hohlräumen durchsetzten Aggregates dar.

Wir bezeichnen diese Größe als das „Hohlraumvolumen" schlechthin und symbolisieren es durch den Buchstaben W.

Da ein Hohlraumsystem — im weitesten Sinne — stets einem binären Mischkörper zu vergleichen ist, der aus raumerfüllender undurchdringlicher Materie und materiefreiem, durchdringlichem Hohlraum besteht (vgl. die vorhergehende Mitteilung „Zur Systematik der Hohlraumsysteme"), so kann die obige Kennzeichnung des Hohlraumsystems naturgemäß ebenso exakt durch die Volumkonzentration der in 1 ccm des betreffenden Aggregates als undurchdringlich in Erscheinung tretenden Materie erfolgen. Diese Volumkonzentration bezeichnen wir als die „Raumerfüllung" schlechthin und benutzen dafür als Symbol den Buchstaben S.

Zwischen der Größe des „Hohlraumvolumens W" und der „Raumerfüllung S" besteht dann stets die Beziehung: $W = 1—S$.

Ob man die Kennzeichnung durch die Bestimmung des Hohlraumvolumens oder der Raumerfüllung durchführt, richtet sich im allgemeinen nach der Art des betreffenden Hohlraumsystems. Bei den Kraftraumsystemen der kompakten Materie mißt man in der Regel die Raumerfüllung und bei den Kapillarsystemen der kohärenten Materie das Hohlraumvolumen. Es sollen deshalb die Kennzeichnungsmethoden für die Kraftraum- und Kapillarsysteme (die Leerraumsysteme interessieren an dieser Stelle nicht) gesondert betrachtet und dabei nur das Prinzip der Methode kurz skizziert werden.

Auf eine Methode wollen wir jedoch etwas ausführlicher eingehen, weil sie für alle drei Hohlraumarten eine allgemeingültige Bedeutung besitzt, nämlich auf die rechnerische Bestimmung der Raumerfüllung in Kugelpackungen.

1. Die Raumerfüllung in Kugelpackungen.

Wir setzen voraus, daß die Kugeln aus vollkommen hohlraumfreier undurchdringlicher Materie bestehen und daß sie alle den gleichen Radius R besitzen.

Bezeichnen wir die Zahl der Kugeln in 1 ccm einer beliebigen Packung mit n, so ist die Raumerfüllung offenbar bestimmt durch die Beziehung:

$$S = n \frac{4}{3} R^3 \pi.$$

Die unbekannte Zahl n läßt sich auf verschiedene Weise bestimmen: durch Auszählen, durch Wägung oder durch Berechnung.

Auf die Auszählmethode brauchen wir nicht näher einzugehen. Die gravimetrische Methode läßt sich anwenden, wenn man das Gewicht der 1 ccm großen Kugelpackung (ϱ_P) und das Gewicht einer Einzelkugel (m) kennt. Man erhält dann die Kugelzahl aus dem Quotienten:

$$n = \frac{\varrho_P}{m}.$$

(Die Hohlräume in der Packung werden als materiefrei betrachtet.)

1. Die rechnerische Ermittlung der Raumerfüllung.

Waren die beiden ersten Methoden ganz unabhängig davon, ob in der betrachteten Packung die Kugeln völlig ungeordnet oder geordnet gelagert waren, so setzt die rechnerische Bestimmung der Kugelzahl einen geordneten Aufbau der Packung voraus, deren Bauplan bekannt sein muß.

Beispiel: Wir betrachten eine reguläre 6er-Packung. Man kann sie als ein Paket von Kugelebenen auffassen, die derartig übereinander geschichtet sind, daß senkrecht über den Kugelmittelpunkten der untersten Ebene die Kugelmittelpunkte der übrigen Ebenen liegen. Diese Beschreibung ist aber noch nicht ausreichend, denn wir müssen noch eine Aussage darüber machen, wie die Kugeln in der Ebene selbst angeordnet sein sollen. Verbindet man die Kugelmittelpunkte in einer Kugelebene durch kürzeste Linien, so zeigt sich, daß in einer regulären 6er-Packung die Verbindungslinien Quadrate bilden, deren Kantenlänge stets $2R$ beträgt. Durch diese Quadrate wird die Ebene lückenlos aufgeteilt.

Die Kenntnis dieses Bauplans verschafft uns nun die Möglichkeit, die Verteilung der Kugeln in einem Einheitswürfel der regulären 6er-Packung anzugeben.

Auf der Würfelkante beträgt die Zahl der in einer Reihe liegenden Kugeln: $n_K = \frac{1}{2R}$.

Für die Zahl derartiger Kugelreihen in einer Kugelebene des Würfels findet man: $n_R = \frac{1}{2R}$.

Und für die Zahl derartiger Kugelebenen innerhalb des Einheitswürfels resultiert: $n_E = \frac{1}{2R}$.

Die Gesamtzahl der Kugeln in dem Einheitswürfel ist demnach bestimmt durch die Beziehung: $n = n_K n_R n_E = \frac{1}{8R}$.

Für die Raumerfüllung der regulären 6er-Packung ergibt sich dann:

$$S = \frac{1}{8R^3}\frac{4}{3}R^3\pi$$
$$= \pi/6$$
$$= 0{,}524 \text{ ccm}.$$

Das Hohlraumvolumen beträgt demnach:

$$W = 1-S$$
$$= 0{,}476 \text{ ccm}.$$

Man erkennt daraus, daß die Raumerfüllung bzw. das Hohlraumvolumen von der Größe des Kugelradius völlig unabhängig ist. Die Größe des freien Zwischenraums in der Zelle dieser Packung wächst aber natürlich mit dem Kugelradius. Diese beiden Tatsachen geben uns die Möglichkeit, reguläre 6er-Packungen zu verwirklichen, die bei konstantem Hohlraumvolumen ($W = 0{,}476$) entweder vorwiegend aus Leerraum oder vorwiegend aus Kapillarraum oder vorwiegend aus Kraftraum bestehen. Wir brauchen zu dem Zweck für den Kugelradius nur eine passende Größenordnung zu wählen.

Wir erhalten pro ccm der regulären 6er-Packung bei einem Kugelradius von

$R = 10^2$ cm : $W_L = 0{,}476$ ccm Leerraum
$R = 10^{-1}$ cm: $W_C = 0{,}476$ ccm Kapillarraum
$R = 10^{-4}$ cm: $W_K = 0{,}476$ ccm Kraftraum.

In ähnlicher Weise wurden von Manegold und v. Engelhardt[1]) für homogene Kugelpackungen, deren Koordinationszahl alle ganzen Zahlen von 3 bis 12 durchläuft, die zur Berechnung der Raumerfüllung notwendigen Formeln abgeleitet.

2. Der spezifische Volumbedarf.

Unter dem „spezifischen Volumbedarf" verstehen wir das Volumen V_x in ccm einer Kugelpackung von der Raumerfüllung S_x, das 1 ccm hohlraumfreier Materie enthält.

Die Definitionsgleichung lautet also:

$$S_x V_x = 1 \quad \text{oder} \quad V_x = 1/S_x.$$

Für die reguläre 6er-Packung beträgt demnach der spezifische Volumbedarf:

$$V_x = 2{,}1 \text{ ccm}.$$

Wenn man also 2,1 ccm der regulären 6er-Packung so stark komprimiert, daß alle Hohlräume verschwinden, so erhalten wir 1 ccm hohlraumfreie Materie.

3. Die Raumerfüllungskurve.

Trägt man — der Übersichtlichkeit wegen — die für verschiedene Kugelpackungen berechneten S_x-Werte auf der Ordinate und die zugehörigen V_x-Werte auf der Abszisse ab, so erhält man die „Raumerfüllungskurve" der Kugelpackungen, die eine Hyperbel darstellt — in Analogie mit einer pv-Isotherme eines idealen Gases.

Die Tabelle I enthält für die zehn verschiedenen Koordinationszahlen die S_x- und V_x-Werte der regulären und einiger irregulären Kugelpackungen.

Tabelle I.

Koordinationszahl	Raumerfüllung S_x	Spezifischer Volumbedarf V_x	
Die reguläre 12er-Packung	0,7405	1,35	
Eine irreguläre 11*er Packung	0,7183	1,392	
Eine irreguläre 10*er Packung	0,6981	1,432	
Eine irreguläre 9*er-Packung	0,6134	1,632	
Die reguläre 8er-Packung	0,6802	1,47	
Eine irreguläre 8*er-Packung	0,6045	1,657	
Eine irreguläre 7*er Packung	0,5612	1,782	
Die reguläre 6er-Packung	0,5236	1,913	
Eine irreguläre 5*er-Packung	0,4031	2,48	
Die reguläre 4er-Packung	0,3401	2,94	
Eine irreguläre 3*er-Packung	0,2234	4,48	
Eine reguläre 3er-Packung (hexagonal)	0,1720	5,81	Heesch u. Laves[2])
Eine reguläre 4er-Packung (kubisch)	0,1230	8,13	
Eine reguläre 3er-Packung (kubisch)	0,0560	17,87	

[1]) E. Manegold und W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. 62, 285 (1933); 63, 12 (1933).

[2]) Heesch und Laves, Z. Kristallogr., Abt. A 85, 443 (1933).

Die letzte der hier angegebenen 3er-Packungen ist vielleicht die dünnste aller möglichen homogenen Kugelpackungen, bei denen jede Kugel dieselbe Koordinationszahl und dieselbe Umgebung besitzt. Aus dieser Tabelle I darf man aber nicht zu dem Schluß verleitet werden, daß für jede Koordinationszahl nur eine bestimmte Kugelpackung von bestimmter Raumerfüllung existierte, das trifft nur für die 12er-Packung zu. Für alle übrigen Koordinationszahlen ergibt sich für jede eine mehr oder weniger große Zahl homogener Packungsmöglichkeiten, deren Raumerfüllung innerhalb beträchtlicher Grenzen variieren kann. Leider kann man diese Grenzen für die Variationsbreite der Raumerfüllung bei gegebener Koordinationszahl noch nicht mit Sicherheit angeben. Ihre Kenntnis wäre in gewissen Fällen für Strukturbestimmungen sehr wertvoll, in vielen Fällen wird die Entscheidung aber keine eindeutige sein, weil sich die Existenzbereiche der Koordinationszahlen sehr stark überschneiden, d. h. ein bestimmter Wert der Raumerfüllung kann durch homogene Kugelpackungen mit verschiedenen Koordinationszahlen verwirklicht werden.

In 3 Abschnitte kann man indessen doch die Raumerfüllungskurve zerlegen, wenn man die Änderung des Stoffgehaltes ΔS (bzw. des Gewichtes der Volumeinheit $\Delta \varrho_P$) mit der Änderung des spezifischen Volumbedarfes ΔV_x bzw. des Aggregatvolumens miteinander vergleicht.

Auf dem linken Kurvenast bedingt eine kleine Änderung des Volumens eine große Änderung der Raumerfüllung bzw. des spezifischen Gewichtes.

Auf dem rechten Kurvenast bedingt eine große Änderung des Volumens nur eine kleine Änderung der Raumerfüllung bzw. des spezifischen Gewichtes.

Auf dem mittleren Kurvenast bedingt eine Änderung des Volumens eine etwa gleich große Änderung der Raumerfüllung bzw. des spezifischen Gewichtes.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß man aus der Kompressibilität der kompakten Materie bzw. aus einfachen Kompressionsversuchen eine Methode zur Berechnung der Raumerfüllung ableiten kann.

In heterogenen Kugelpackungen[3]), die aus gleichgroßen Kugeln mit verschiedenen Koordinationszahlen bestehen, kann die Raumerfüllung jeden beliebig kleinen Wert annehmen. Zum Beispiel: Für Kugelpackungen, die aus konjugierten z-zähligen Kugelschrauben auf der 6-Ecks-Ebene aufgebaut sind, ergeben sich bei

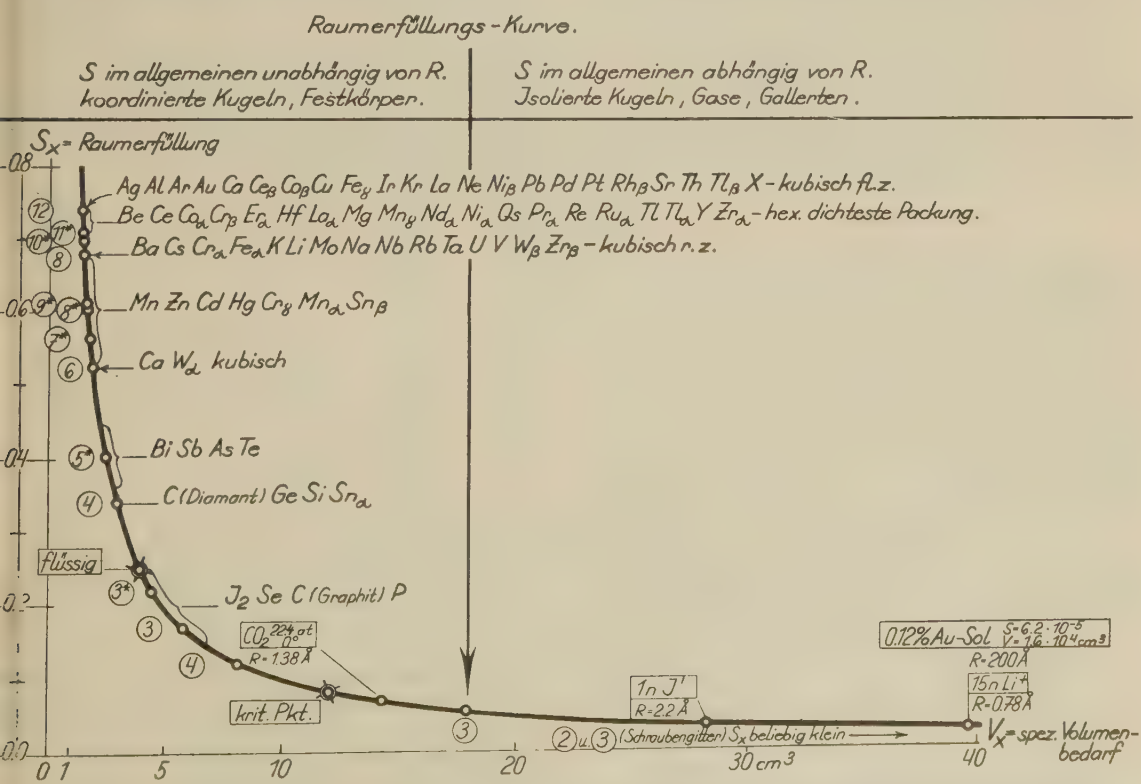

Raumerfüllungs-Kurve.
S im allgemeinen unabhängig von R. koordinierte Kugeln, Festkörper.
S im allgemeinen abhängig von R. Isolierte Kugeln, Gase, Gallerten.
Sx = Raumerfüllung
Ag Al Ar Au Ca Ceβ Coβ Cu Feγ Ir Kr La Ne Niβ Pb Pd Pt Rhβ Sr Th Tlβ X - kubisch fl.z.
Be Ce Coα Crβ Erα Hf Laα Mg Mnγ Ndα Niα Os Prα Re Ruα Tl Tlα Y Zrα - hex. dichteste Packung.
Ba Cs Crα Feα K Li Mo Na Nb Rb Ta U V Wβ Zrβ - kubisch r.z.
Mn Zn Cd Hg Crγ Mnα Snβ
Ca Wα kubisch
Bi Sb As Te
C (Diamant) Ge Si Snα
flüssig
J2 Se C (Graphit) P
CO2 22% ot 0°
R = 1,38 Å
krit. Pkt.
1n J'
R = 2,2 Å
0,12% Au-Sol
R = 2,00 Å
1n Li+
R = 0,78 Å
(Schraubengitter) Sx beliebig klein
Vx = spez. Volumenbedarf
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0 1
5
10
20
30 cm3
40

Fig. 1

[3]) E. Manegold, Kolloid-Z. 70, 1 (1935).

einem Steigungswinkel von $\sigma = 30^0$ folgende S_x- bzw. V_x-Werte:

Tabelle II.

Zähligkeit z	R	Raumerfüllung	Spezif. Volumbedarf
3	homog. 3er-Packg.	0,2015	4,96
12	heterog. Packungen mit der Koord.-Zahl 2 und 3	0,0427	23,4
36		0,0067	148,6
60		0,0026	382,5
120		0,0007	1442,0
300		0,0001	8700,0

Mit derartigen konjugierten Kugelschrauben kann man in bequemer Weise heterogene Kugelpackungen beliebig kleiner Raumerfüllung realisieren. Hinsichtlich der Festigkeit des Kugelgerüstes sind diese heterogenen Gitter natürlich nicht mit den homogenen Packungen zu vergleichen. Bezeichnet man — nach D. Hilbert — ein Kugelgerüst als „fest", wenn man in der starren Packung einer Kugel freie Beweglichkeit erteilt und diese trotzdem nicht herausfällt, so sind alle Kugelpackungen, deren Koordinationszahl kleiner als 4 ist, nicht mehr als fest anzusehen.

Von diesen 4er-Packungen scheiden aber — nach Heesch und Laves — alle diejenigen als „nicht fest" aus, bei denen die vier Nachbarn die Zentralkugel entweder auf derselben Halbkugel oder auf einem Großkreis berühren.

Die aus Kugelschrauben gebildeten Kugelpackungen unterscheiden sich ferner dadurch von den früher betrachteten homogenen Packungen, daß wir jetzt mit beliebig kleinen Kugeln (z. B. $R = 10^{-7}$ cm) jede der drei Hohlraumarten verwirklichen können, wenn wir die Zähligkeit der Schraube entsprechend groß machen.

In Fig. 1 auf S. 21 ist die Raumerfüllungskurve gezeichnet. Die Koordinationszahlen der hier beschriebenen Kugelpackungen sind eingekreist.

II. Die Raumerfüllung in kompakter Materie (Kraftraumsysteme).

1. Die Raumerfüllung in den Festkörpern.

a) Die Bestimmung aus röntgenographischen Daten. Wenn man annimmt, daß die Wirkungssphäre der Atome bzw. Ionen ein kugelsymmetrisches Gebilde darstellt und daß sich diese Kugeln in der kristallisierten Materie ebenso wie in einer der vorhergehenden Kugelpackungen berühren, so kann man aus der Kenntnis der Elementarzelle und der Zahl der in ihr vorhandenen Atome oder Ionen die Raumerfüllung der kristallisierten Materie in einfacher Weise berechnen.

In der Tabelle III sind für die kristallisierten Elemente die von Neuburger[4]) berechneten Werte der Raumerfüllung angegeben.

(Da der Atomradius in den Festkörpern unter der Voraussetzung einer bestimmten Kugelpackung berechnet wird, so ist es keineswegs erstaunlich, wenn man — wie es mitunter geschieht — aus der Kenntnis dieses Radienwertes und der Zahl der Atome pro ccm des Kristalls eine Raumerfüllung errechnet, die mit derjenigen einer gleichgebauten Kugelpackung übereinstimmt, denn die Berechnung des Radienwertes hatte ja gerade zur Voraussetzung, daß die Atome in dieser Kugelpackung vorliegen.)

Tabelle III.

	Raumerfüllung[5])	S_K
Ag, Al, Ar, Au, Ca, Ce$_\beta$, Co$_\beta$, Cu, Fe$_\gamma$, Ir, Kr, La, Ne, Ni$_\beta$, Pb, Pd, Pt, Rh$_\beta$, Sr, Th, Tl$_\beta$, X	0,740	kub. fl. z.
Be, Ce, Co$_\alpha$, Cr$_\beta$, Er$_\alpha$, Hf, La$_\alpha$, Mg, Mn$_\gamma$, Nd$_\alpha$, Ni$_\alpha$, Os, Pr$_\alpha$, Re, Ru$_\alpha$, Ti, Tl$_\alpha$, Y, Zr$_\alpha$	0,712—0,738	Hex. dichteste Packung
Ba, Cr$_\alpha$, Cs, Fe$_\alpha$, K, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, U, V, W$_\beta$, Zr$_\beta$	0,680	kub. r. z.
Mn, Zn, Cd, Hg, Cr$_\gamma$, Mn$_\alpha$, Sn$_\beta$	0,676—0,534	
Ga, W$_\alpha$	0,524	kub.
Bi, Sb, As, Te	0,445—0,362	
C (Diamant), Ge, Si, Sn$_\alpha$	0,34	kub. fl. z.
J_2, Se, C (Graphit), P	0,243—0,145	

Will man aus der Größe der Ionenradien rückwärts die Raumerfüllung irgend eines kristallisierten Salzes berechnen, so stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

Bezeichnen wir im NaCl den Radius des Na$^+$-Ions mit r, den des Cl$'$-Ions mit R und die Zahl der in 1 ccm des Kristalls vorhandenen NaCl-Moleküle mit n, so gilt:

$$S_1 = 4/3\,\pi\,(r^3 + R^3)\,n. \quad n = \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{M/\varrho}$$

$r = 0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm (Kation)
$R = 1{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm (Anion)
M = Mol-Gew.
ϱ = spez. Gew.

Bei bekanntem Aufbau des Kristallgitters läßt sich die Raumerfüllung der Salze in analoger

[4]) Neuburger, Z. Kristallogr. **186** (1933).
[5]) Den Index K wollen wir aus Gründen der Übersichtlichkeit von jetzt ab fortlassen.

Weise berechnen wie die der kristallisierten Elemente. In der endgültigen Formel erscheint auch hier weder die Zahl n noch der Absolutwert der Ionenradien, sondern als einzige Variable der Radienquotient.

Für die im Steinsalz bzw. Cäsiumchlorid-Gitter kristallisierenden Verbindungen gelten dann die Formeln[6]):

$$S_2 = \frac{2\pi(1+p^3)}{3(1+p)^3} \qquad p = r/R$$

bzw.

$$S_2 = \frac{\sqrt{3}\cdot\pi}{2}\,\frac{(1+p^3)}{(1+p)^3}.$$

Verwendet man die von V. M. Goldschmidt angegebenen Ionenradien:

Li^+	$r = 0{,}78 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
Na^+	$0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
K^+	$1{,}33 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
Rb^+	$1{,}49 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
Cs^+	$1{,}70 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 8 (CsCl-Gitter)
Cl'	$R = 1{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
Br'	$1{,}96 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
J'	$2{,}20 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 6 (NaCl-Gitter)
Cl'	$1{,}865 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 8 (CsCl-Gitter)
Br'	$2{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 8 (CsCl-Gitter)
J'	$2{,}265 \cdot 10^{-8}$ cm	für die Koordinationszahl 8 (CsCl-Gitter)

so findet man für die Alkalihalogenide die in Tabelle IV zusammengestellten Werte der Raumerfüllung.

Tabelle IV.

Salz	Radienquotient r/R	Molvolumen $n/\varrho = \varphi_F$ ccm	Raumerfüllung S_1	S_2
LiCl	0,431	20,45	0,793	0,772
Br	0,398	25,05	0,810	0,815
J	0,3545	32,9	0,857	0,879
NaCl	0,541	26,9	0,648	0,662
Br	0,500	33,1	0,649	0,698
J	0,4455	40,8	0,720	0,753
KCl	0,735	37,6	0,557	0,560
Br	0,679	43,3	0,577	0,581
J	0,6045	53,3	0,619	0,619
RbCl	0,823	43,2	0,541	0,537
Br	0,760	49,4	0,556	0,5515
J	0,677	59,8	0,5915	0,581
CsCl	0,9115	42,4	0,681	0,692
Br	0,841	47,9	0,696	0,704
J	0,7505	57,6	0,729	0,730

Wir werden später noch einmal auf diese Tabelle zurückkommen.

b) Die Bestimmung der Raumerfüllung aus refraktometrischen Daten. Unter der Annahme, daß die Moleküle eines Dielektrikums mit leitenden Kugeln zu identifizieren sind, ergibt sich aus der von Clausius-Mosotti aufgestellten Theorie des Dielektrikums folgende Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstanten ε und der Raumerfüllung der Moleküle:

$$\varepsilon = \frac{1+2S}{1-S} \quad \text{oder} \quad S = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}.$$

Da nach Maxwell zwischen dem Brechungsindex n und der Dielektrizitätskonstanten ε die bekannte Gleichung besteht: $\varepsilon = n^2$, so liefert die Substitution:

$$S = \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Aus der für die Molrefraktion von Lorenz-Lorentz angegebenen Formel:

$$R_{mol} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{\varrho}$$

läßt sich dann ohne weiteres die Raumerfüllung berechnen:

$$S = \frac{R_{mol}}{M/\varrho}.$$

Legt man den Rechnungen die von Fajans und Joos[7]) für die kristallisierten Alkalihalogenide angegebenen Werte der Molrefraktion (D-Linie) zugrunde, so ergeben sich folgende Zahlen für die Raumerfüllung (Tabelle V).

Ein Vergleich mit den in Tabelle IV angeführten S-Werten zeigt, daß die optische Methode wesentlich kleinere Zahlen liefert.

---

[6]) E. Manegold und W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **63**, 149 (1933).

[7]) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1 (1924); K. Fajans, Z. Elektrochem. **34**, 502 (1928).

Tabelle V.

Salz	R_{mol}	Raumerfüllung S
LiCl	7,59	0,371
Br	10,56	0,421
J	15,98	0,485
NaCl	8,52	0,316
Br	11,56	0,349
J	17,07	0,418
KCl	10,85	0,288
Br	13,98	0,323
J	19,75	0,370
RbCl	12,55	0,290
Br	15,78	0,319
J	21,71	0,362
CsCl	15,25	0,360
Br	18,46	0,385
J	24,27	0,421

2. Die Raumerfüllung flüssiger Stoffe.

Wir betrachten hier nur die Schmelzen derjenigen Elemente, deren Raumerfüllung im kristallisierten Zustand aus röntgenographischen Messungen und deren spezifischem Gewicht etwas oberhalb und etwas unterhalb ihres Schmelzpunktes bekannt ist.

Für ein gegebenes Element beträgt die Raumerfüllung im kristallisierten Zustand:

$$S_F = \frac{4}{3}\,\frac{r^3_F \pi \varrho_F 6{,}06 \cdot 10^{23}}{M}$$

und im geschmolzenen Zustand:

$$S_{Fl} = \frac{4}{3}\,\frac{r^3_{Fl} \pi \varrho_{Fl} 6{,}06 \cdot 10^{23}}{M}.$$

Macht man nun die Annahme, daß sich der Atomradius etwas oberhalb des Schmelzpunktes nur wenig von seinem Wert etwas unterhalb des Schmelzpunktes unterscheidet, so erhält man aus der Gleichsetzung von $r_F = r_{Fl}$ die Beziehung:

$$S_{Fl} = S_F \frac{\varrho_{Fl}}{\varrho_F}.$$

In der Tabelle VI sind für verschiedene Elemente, für die entsprechende Versuchsdaten gefunden werden konnten, die Ergebnisse angeführt.

Nach der van der Waals'schen Gleichung soll die Raumerfüllung in Flüssigkeiten und hochkomprimierten Gasen ganz allgemein den Wert $S = 0{,}25$ besitzen (vgl. den nächsten Abschnitt).

Die Tabelle VI zeigt, daß dieser Wert bei den geschmolzenen Elementen sicherlich weit überschritten wird.

Tabelle VI.

Element	ϱ_{Fl}	ϱ_{Fl}/ϱ_F	S_F	S_{Fl}
Ar	1,59	0,965	0,74	0,714
X	3,52	0,965	0,74	0,714
Ag	9,32	0,96	0,74	0,71
Mg	1,58	0,96	0,735	0,705
Au	17,24	0,945	0,74	0,70
Cu	7,96	0,945	0,74	0,70
Cs	1,835	0,98	0,68	0,665
Na	0,929	0,975	0,68	0,665
K	0,8298	0,975	0,68	0,665
Fe	6,83	0,935	0,68	0,635
Zn	6,56	0,91	0,65	0,595
Cd	7,989	0,955	0,64	0,60
Bi	10,04	1,04	0,445	0,46
Sn	6,986	0,975	0,34	0,33

3. Die Raumerfüllung hochkomprimierter Gase[8]).

Nach van der Waals und Boltzmann ist die Volumkorrektur b dem vierfachen Wert des Eigenvolumens der kugeligen Moleküle gleichzusetzen. Wir erhalten also ganz allgemein für die Raumerfüllung der Gase bei sehr hohen Drucken bzw. der Flüssigkeiten die Formel:

$$S = \frac{4/3 \cdot r^3 \pi n}{b}, = \frac{4/3\, r^3 \pi n}{4 \cdot 4/3 \cdot r^3 \pi n} \quad \text{oder} \quad S = 0{,}25.$$

Bezieht man das „Packungsvolumen b" der Moleküle auf 1 Molgewicht, so ist für $n = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ zu setzen.

Der Molekülradius ergibt sich dann aus der Formel:

$$r = \sqrt[3]{\frac{0{,}25 \cdot b \cdot 3}{6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 4\pi}} \quad \text{oder}$$

$$= 0{,}461 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{b} \text{ cm}.$$

Den in die Gleichung einzuführenden Zahlenwert von b findet man aus dem kritischen Volumen:

$$b = \frac{1}{3} \cdot v_k$$

oder mit größerer Genauigkeit aus dem Quotienten:

$$b = \frac{R \cdot T_k}{8 \cdot p_k}$$

v_k = kritisches Volumen,
T_k = kritische Temperatur,
p_k = kritischer Druck,
R = Gaskonstante = 82,06 ccm/Atm.

Über die Größe der nach obiger Formel berechneten Molekülradien finden sich in der Tabelle VII einige Zahlenangaben.

[8]) Es sei hier auf die Monographie von Rich. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit verwiesen (Leipzig 1922), wo die Berechnung von Raumerfüllungszahlen aus den verschiedenen Zustandsgleichungen ausführlich diskutiert wird.

III. Die Raumerfüllung disperskompakter Materie.

1. Die Raumerfüllung beim kritischen Punkt.

Aus der van der Waals'schen Gleichung ergibt sich bekanntlich die Beziehung, daß das kritische Volumen dreimal so groß ist wie die Volumkorrektur b.

$$v_k = 3\,b.$$

Da b hingegen viermal so groß ist wie das Eigenvolumen der in b enthaltenen Moleküle (vgl. den vorhergehenden Abschnitt), so erhält man für die Raumerfüllung am kritischen Punkt den allgemeinen Wert:

$$S = {}^1/_{12} = 0{,}083.$$

Für den Brechungsexponenten am kritischen Punkt (n_k) ergibt sich aus der Kombination mit der Clausius-Mosotti-Formel

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = 0{,}083$$

der allgemeine Zahlenwert $n_k = 1{,}128$.

Dieses Resultat ist experimentell ziemlich gut bestätigt worden[9]).

2. Die Bestimmung aus refraktometrischen Daten.

Da der Brechungsindex der meisten Gase unter Normalbedingungen kleiner als 1,001 ist, so kann man ohne großen Fehler den von Lorenz-Lorentz für die Molrefraktion abgeleiteten Ausdruck:

$$R_{mol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{\varrho}$$

vereinfachen zu

$$R_{mol} = (n-1)\,\frac{2}{3} \cdot 22400$$
$$= 14900\,(n-1).$$

Der Ausdruck für die Raumerfüllung vereinfacht sich demgemäß zu

$$S = 0{,}666\,(n-1).$$

Da die Raumerfüllung definitionsgemäß bestimmt ist durch

$$S = \frac{4}{3}\,\frac{r^3\pi \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}}{22400},$$

so resultiert zur Berechnung des Molekülradius die Formel:

$$r = 18{,}0 \cdot 10^{-8}\,\sqrt[3]{(n-1)}\ \text{cm}.$$

Die Tabelle VII enthält die Molekülradien einiger Gase, die aus der van der Waals'schen Volumkorrektion (b) bzw. aus dem Brechungsindex (n) berechnet wurden.

Tabelle VII.

Gas	Volumkorrektur b ccm/Mol.	Radius $r_b = 0{,}461 \cdot 10^{-8}\,\sqrt[3]{b}$ cm	Brechungsindex n_D 0° 760 mm	Radius $r_n = 18{,}0 \cdot 10^{-8}\sqrt[3]{(n-1)}$ cm
He	23,6	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	1,000034	$0{,}585 \cdot 10^{-8}$
Ar	29,25	$1{,}42 \cdot 10^{-8}$	1,000283	$1{,}19 \cdot 10^{-8}$
Kr	39,60	$1{,}57 \cdot 10^{-8}$	1,000419	$1{,}345 \cdot 10^{-8}$
X	51,60	$1{,}72 \cdot 10^{-8}$	1,000682	$1{,}580 \cdot 10^{-8}$
H_2	26,70	$1{,}38 \cdot 10^{-8}$	1,000139	$0{,}935 \cdot 10^{-8}$
N_2	38,70	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	1,000299	$1{,}205 \cdot 10^{-8}$
O_2	31,20	$1{,}45 \cdot 10^{-8}$	1,000270	$1{,}16 \cdot 10^{-8}$
CO	38,60	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	1,000335	$1{,}25 \cdot 10^{-8}$
NO	27,90	$1{,}40 \cdot 10^{-8}$	1,000295	$1{,}20 \cdot 10^{-8}$
CO_2	42,75	$1{,}61 \cdot 10^{-8}$	1,000451	$1{,}38 \cdot 10^{-8}$
H_2O	30,52	$1{,}44 \cdot 10^{-8}$	1,000252	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$

Von einigen Ausnahmen abgesehen, stimmen die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden ganz befriedigend überein[10]).

3. Die Bestimmung aus Viskositätsmessungen.

Besitzen die gelösten indifferenten Teilchen die Form einer Kugel, deren Radius groß gegen den der Solvensmoleküle und klein gegen die Gefäßdimensionen ist, so gilt nach Einstein[11]) für verdünnte Lösungen die aus den hydrodynamischen Grundgleichungen abgeleitete Formel:

$\eta = \eta_0\,(1 + 2{,}5\,S)$ als erste Näherung und
$\eta = \eta_0\,(1 + 2{,}5\,S + 4{,}4\,S^2)$ als zweite Näherung.

[9]) Vgl. J. A. Wasastjerna, Z. physik. Chem. **101**, 193 (1922); St. Loria, „Lichtbrechung in Gasen als phys. u. chem. Problem" (Braunschweig 1914).

[10]) Vgl. K. F. Herzfeld, Jb. Radioakt. u. Elektronik **19**, 259 (1922). „Bericht über die Größe der Moleküle, Atome und Ionen und die Methoden zu ihrer Bestimmung." Die von Herzfeld angegebenen Radienwerte der Edelgase enthalten wohl einen Rechenfehler. Sie sind um den Faktor $\sqrt[3]{2}$ zu groß.

[11]) A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906).

η = Viskositätskoeffizient der Lösung,
η_0 = Viskositätskoeffizient des Lösungsmittels. (Beide unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen.)
S = Raumerfüllung des gelösten Stoffes = g/ϱ^*.
g = Gewicht der gelösten Substanz in g/ccm.
ϱ^* = wahres spez. Gew. der gelösten Kugeln. (Bei Molekülen und Makromolekülen ist ϱ^* nicht mit dem spez. Gew. der kompakten Materie identisch.)

Berücksichtigen wir nur die erste Näherung der Einstein'schen Formel, so liefert die Umformung:

$$S = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} \frac{1}{2{,}5},$$

worin der Quotient $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ die relative Viskositätserhöhung bezeichnet.

Diese merkwürdige Gleichung besagt also, daß bei gleicher Raumerfüllung, die durch wenige große oder zahlreiche kleine indifferente Kugeln oder eine Mischung dieser verwirklicht werden kann, die spezifische Viskositätserhöhung — nicht nur unabhängig von der Stoffnatur der gelösten Kugeln, sondern auch unabhängig von der Natur des Solvens und der Versuchstemperatur — einen konstanten Zahlenwert repräsentiert.

Der gesamte von der Formel beanspruchte Geltungsbereich ist noch nicht experimentell bewiesen worden, jedoch haben verschiedene Autoren die Unabhängigkeit von der Kugelgröße und die lineare Abhängigkeit von der Gewichtskonzentration pro ccm bei gewissen Stoffen bestätigt[12]).

Da aber in vielen — wenn nicht in den meisten — praktischen Fällen die Voraussetzungen der Einstein'schen Gleichung (Kugelgestalt, Indifferenz, Verdünnung usw.) nicht streng erfüllt sind, so wurden von verschiedenen Forschern andere empirische Beziehungen zwischen dem Viskositätskoeffizienten und der Raumerfüllung aufgestellt, die sich für bestimmte Lösungen besser eignen als die theoretische Gleichung[12]).

Besitzen die gelösten Kugeln eine elektrische Ladung, so ergibt sich im Rahmen der Einsteinschen Voraussetzungen nach von Smoluchowsky[13]) die theoretisch begründete Formel:

$$S = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \frac{1}{2{,}5} \left(1 + \frac{\varepsilon \zeta^2}{2\pi \varkappa \eta_0 r^2}\right)$$

ε = Dielektrizitätskonstante des Solvens,
$\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit der Lösung,
ζ = elektrokinetisches Potential.

[12]) Vgl. E. Hatschek, „Die Viskosität der Flüssigkeiten" (Dresden u. Leipzig 1929).
[13]) M. v. Smoluchowski, Kolloid-Z. **18**, 194 (1916).

Hier ist bei konstanter Raumerfüllung die spezifische Viskositätserhöhung von der Größe des Kugelradius (r^2) und dem Viskositätskoeffizienten des Solvens abhängig.

Für $\varphi = 0$ bzw. $\varkappa$ = unendlich, resultiert wieder die Einstein'sche Gleichung. In dem Ausdruck:

$$\frac{\varepsilon \cdot \zeta^2}{2\pi \varkappa \cdot \eta_0 r^2}$$

verbirgt sich die von Waitz[14]) angegebene Beziehung zur Berechnung der Zugkraft (Z), die die elektrischen Ladungen — in ihrem Bestreben, sich möglichst weit voneinander zu entfernen — auf ihre Sitzfläche ausüben:

$$Z = \frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\frac{\psi_0}{\tau}\right)^2 \text{ dyn/cm.}$$

ψ_0 = Potential der Kugel.
$= \frac{ne}{\varepsilon r}$. n = Zahl der Ladungen e auf der Kugeloberfläche.

Drückt man die Raumerfüllung der indifferenten Kugeln durch den Quotienten g/ϱ^* aus, so läßt sich die Einstein'sche Gleichung auch umformen in:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 g} = 2{,}5/\varrho^*,$$

d. h. für einen gegebenen Stoff stellt der linksstehende Ausdruck eine konzentrationsunabhängige Konstante dar.

Auch für verdünnte Lösungen nichtkugeliger homöopolarer Moleküle soll nach Staudinger[15]) eine ähnliche Beziehung gelten, nämlich:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 g} = \text{const},$$

wobei sich der Zahlenwert dieser Konstanten in regelmäßiger Weise ändert, wenn die Größe des Makromoleküls um eine konstante Baugruppe (z. B. $-CH_2$ bei den Paraffinen) sukzessive zunimmt.

Bei den in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Paraffinen beträgt dieser Zuwachs pro CH_2-Gruppe:

$$i = 0{,}114$$

und in Benzollösungen $i = 0{,}08$.

Faßt man die Paraffine — unter Vernachlässigung der beiden endständigen H-Atome — als Polymere des Methylens (CH_2) auf, so soll die obige Konstante eine additive Größe repräsentieren, so daß man für ein Paraffin mit x C-Atomen schreiben kann:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 g} = i\,x.$$

[14]) Waitz, Wiedemanns Ann. **37**, 330 (1889); E. Manegold und R. Hofmann, Biochem. Z. **243**, 51 (1931).
[15]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose (Berlin 1932).

Da das Molekulargewicht (M) mit dem Produkt $x \cdot M_B$ identisch ist, worin M_B das Molgewicht der Baugruppe — hier CH_2 — bezeichnet, so ergibt sich nach Staudinger eine Beziehung, um das Molekulargewicht von Polymerhomologen aus Viskositätsmessungen zu bestimmen, sofern das Viskositäts-Inkrement der Baugruppe (i) durch Versuche an Polymerhomologen bekannten Molekulargewichts vorher ermittelt wurde.

In der von Staudinger gewählten Ausdrucksweise lautet die letzte Beziehung:

$$\frac{\eta_{sp.}}{c} = K_m M; \; = y \cdot n.$$

$\eta_{sp.}$ = spezif. Viskosität. $= \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$

c = Grundmolarität $= \frac{g1000}{M_B}$

M = Molgewicht $= x \cdot M_B$

K_m = Viskositätsinkrement. Für Paraffine: $1{,}14 \cdot 10^{-4}$

$y = K_M M_B$. Für $CH_2 = 1{,}60 \cdot 10^{-3}$

n = Zahl der CH_2-Gruppen pro Makromolekül. $= x = \frac{M}{M_B}$.

Verschiedene Autoren weisen jedoch darauf hin, daß diese Verhältnisse nicht so einfach sind, wie sie von Staudinger formuliert werden. (Vgl. Wo. Ostwald und Riedel, Kolloid-Z. **70**, 68, 73, 1935; K. H. Meyer und A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278, 1936.)

Die beiden letztgenannten Autoren schreiben:

„Überblickt man die Ergebnisse, so muß man feststellen, daß es schwieriger ist, zu eindeutigen Resultaten zu kommen, als manchmal angenommen wird. Nicht nur eine einigermaßen genaue Messung der spez. Viskosität ist recht umständlich, auch die Deutung wird dadurch erschwert, daß die Größe nicht von einer einzigen Moleküleigenschaft abhängt, sondern von der ganzen Konstitution... Sogar in der allereinfachsten homologen Reihe und in praktisch idealen Lösungen versagt die von Staudinger aufgestellte Regel... Sicher ist dagegen wohl, daß die spez. Viskosität in homologen Reihen symbat mit dem Molekulargewicht ansteigt, ein Ergebnis, das von Wo. Ostwald zuerst formuliert und von W. Biltz, Berl, Duclaux u. a. bestätigt wurde und aus vielen Bestimmungen Staudinger's mit großer Sicherheit hervorgeht."

4. Die Berechnung der Raumerfüllung aus dem Teilchenradius und der Teilchenzahl.

Für kugelige Teilchen beruht die Berechnung auf der Anwendung der beiden Gleichungen:

$$S = \frac{4 r^3 \pi n}{3}$$

oder für 1×1wertige Salze

$$S = \frac{4 (r^3 + R^3) \pi n}{3}.$$

Den Teilchenradius ermittelt man entweder nach der Stokes-Formel aus der Fallgeschwindigkeit des Teilchens im Schwere- bzw. Zentrifugalfeld oder nach der Stokes-Einstein-Formel aus der Diffusionsgeschwindigkeit oder aus der Wanderungsgeschwindigkeit oder aus röntgenographischen oder anderen Methoden [vgl. R. Lorenz, K. F. Herzfeld, loc. cit., oder V. v. Hahn [16])].

Die Teilchenzahl ergibt sich bei bekanntem Molekulargewicht ohne weiteres aus der Kenntnis der Konzentration, sonst durch Auszählen.

Beispiele:

Verwendet man die Ionenradien der kristallisierten Materie zur Berechnung der Raumerfüllung gelöster Ionen, so liefert eine 15 n Li-Salzlösung für die Raumerfüllung der Li^+-Ionen ($r = 0{,}78 \cdot 10^{-8}$ cm) $S = 0{,}018$

und eine 1 n KJ-Lösung für die Raumerfüllung der J'-Ionen ($r = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm) $S = 0{,}027$.

Für eine gesättigte NaCl-Lösung findet man die Raumerfüllung der Na^+- und Cl'-Ionen am einfachsten aus folgender Gleichung:

$$\frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{M/\varrho} : c_0 \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{1000} = 0{,}648 : S. \quad S = 8{,}9 \cdot 10^{-2}.$$

M/ϱ = Volvolumen d. fest. Subst. (26,9 ccm),

0,648 = Raumerfüllung im festen NaCl,

c_0 = molare Sättigungskonzentration (5,16).

Die Raumerfüllung der Goldteilchen ($r = 200 \cdot 10^{-8}$ cm) in einem 0,12proz. Au-Sol beträgt: $S = 6{,}2 \cdot 10^{-5} = 0{,}12/100 \cdot \varrho$ ($\varrho = 19{,}32$ g).

Für die Raumerfüllung des Neons bei 0° und 760 mm ($r = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm) findet man $S = 4{,}6 \cdot 10^{-5}$

und für die Kohlensäure unter denselben Bedingungen: ($r = 1{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm) $S = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Stehen die beiden Gase unter einem Druck von 224 Atmosphären, so betragen die Raumerfüllungen: $S_{Ne} = 0{,}01$ bzw. 0,07.

Man beachte die Lage dieser Werte auf der Raumerfüllungskurve.

5. Das Molvolumen eines gelösten Stoffes.

Das Molvolumen (φ_L) eines gelösten Stoffes ergibt sich aus der bekannten Gleichung:

$$\varphi_L = \frac{M+m}{\varrho} - \frac{m}{\varrho_0}.$$

M = Molgewicht des gelösten Stoffes,

m = Gewicht des Solvens pro Mol des gelösten Stoffes,

ϱ_0 = spezifisches Gewicht des Solvens,

ϱ = spezifisches Gewicht der Lösung.

[16]) V. v. Hahn, Dispersoidanalyse (Dresden und Leipzig 1928).

Bezeichnet man mit L die Anzahl Liter, in denen 1 Mol gelöst ist, so gilt:

$$m = 1000\, L\varrho - M.$$

Die Substitution von m liefert schließlich:

$$\varphi_L = \frac{M}{\varrho_0} - \frac{1000\, L(\varrho - \varrho_0)}{\varrho_0}.$$

In der Tabelle VIII sind die φ_L-Werte der Alkalihalogenide in wässeriger Lösung — mit Ausnahme der Fluoride — verzeichnet, die sich aus den Dichtemessungen Baxter's[17]) nach einer der obigen Formeln berechnen lassen. Die Messungen beziehen sich auf eine Versuchstemperatur von 0° ($\varrho_0 = 0{,}99987$) und auf die verdünnteste der von Baxter untersuchten Lösungen.

Mit Ausnahme von LiBr und LiJ ist das Molvolumen des festen wasserfreien Salzes (φ_F vgl. die Tabelle IV) stets größer als das des gelösten Salzes (φ_L). Diese Volumverminderung hat man bekanntlich auf die Elektrostriktion des Wassers durch die Ionen zurückgeführt.

Bei dieser Theorie hat man sich von der Vorstellung leiten lassen, daß das Molvolumen

Tabelle VIII.

Salz	Normalität $1/L$	Molvolumen des gelösten Stoffes φ_L ccm	Raumerfüllung im Molvolumen des festen Stoffes $\varphi_F S_1$ ccm	$\frac{\varphi_L}{\varphi_F S_1}$
LiCl	0,329	17,8	16,2	1,10
Br	0,336	26,85	20,3	1,32
J	0,379	37,45	28,2	1,34
NaCl	0,254	17,05	17,45	0,98
Br	0,271	24,9	21,5	1,15
J	0,343	32,9	29,4	1,12
KCl	0,272	27,55	20,95	1,31
Br	0,228	36,0	25,0	1,44
J	0,554	43,0	33,0	1,30
RbCl	0,323	30,3	23,4	1,295
Br	0,256	36,8	27,45	1,34
J	0,276	47,4	35,3	1,34
CsCl	0,213	37,5	28,8	1,30
Br	0,152	44,2	33,3	1,33
J	0,143	54,7	42,0	1,30

Tabelle IX.

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Konz. molar	Molvolumen fest φ_F	Molvolumen gelöst φ_L	$\varphi_F \cdot S$
$MgSO_4$	Wasser	0,25		—0,25	
	Wasser	0,0025		—1,2	
$ZnSO_4$	Wasser	0,198		—0,6	
	Wasser	0,0042		—1,7	
KJ [Walden][18])	Äthylalkohol	0,0833	53,3	32,6	32,9
	Azeton	0,0625	53,3	8,85	32,9
	Azetonitril	0,0833	53,3	21,0	32,9
$N(C_2H_5)_4J$ [Walden][18])	Methylalkohol	0,02	164,2	162,8	
	Nitromethan	0,02	164,2	170,4	
	Azetonitril	0,02	164,2	160,7	
	Propionitril	0,0147	164,2	155,7	
	Methylrhodanid	0,04	164,2	167,0	
	Glykol	0,039	164,2	179,5	
	Salizylaldehyd	0,097	164,2	175,6	
	Furfurol	0,097	164,2	172,8	
$N(C_3H_7)_4J$ [Walden][18])	Epichlorhydrin	0,02	237,8	233,5	
	Propionitril	0,02	237,8	230,6	
	Azeton	0,02	237,8	213,9	
Rohrzucker [Wade][19])	Wasser	1,0	215,7	211,5	
	Wasser	0,1	215,7	209,75	
Harnstoff [Carrara][20])	Methylalkohol	0,0165	45,2	26,2	
	Methylalkohol	1,06	45,2	37,75	
Naphthalin	Methylalkohol	0,122	111,8	116,35	
Na	Ammoniak (—33,8°)	NH_3/Na =5,48	23,4	64,45	15,9
K	Ammoniak (—33,8°)	4,95	45,5	72,8	30,9
NaBr [Johnson][21])	Ammoniak (—33,8°)	45,0	33,1	48,0	21,5

[17]) Baxter, J. Amer. chem. Soc. **33**, 901 (1911); **38**, 70 (1916).
[18]) Walden, Z. physik. Chem. **60**, 87 (1907).
[19]) Wade, Landolt-Börnstein.
[20]) Carrara, Chem. Zbl. **1901**, II, 801.
[21]) Johnson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3627 (1932).

der kompakten Salze zu 100 Proz. aus undurchdringlicher Materie besteht. Geht man aber davon aus, daß sich die kompakten Salze aus raumerfüllenden Teilchen (Wirkungssphäre) und Hohlräumen zusammensetzen, so kann man offenbar nur denjenigen Anteil des Molvolumens (φ_F) hier für Vergleichszwecke in Rechnung setzen, der von den raumerfüllenden Teilchen selbst eingenommen wird.

Dieser Anteil ist identisch mit dem Produkt $\varphi_F \cdot S$.

Für die Raumerfüllung haben wir die S_1-Werte der Tabelle IV benutzt und die „Raumerfüllung im Molvolumen des festen Stoffes" unter dem Symbol $\varphi_F \cdot S_1$ tabelliert.

Der Quotient $\varphi_L/\varphi_F \cdot S_1$ (vgl. letzte Spalte der Tabelle VIII) gibt unmittelbar an, um wieviel sich das Molvolumen des gelösten Stoffes von dem wahren Molvolumen des festen Stoffes unterscheidet.

Mit Ausnahme von NaCl sind jetzt die Molvolumina aller angegebenen gelösten Salze größer als die wahren Molvolumina der entsprechenden Salze im festen Zustand.

Die Ionen haben also nicht das Volumen des Wassers verkleinert, sondern im Gegenteil beträchtlich vergrößert. Auffälligerweise beträgt die Volumvergrößerung bei den meisten Salzen etwa 30—33 Proz. des wahren Molvolumens. Ob bei diesen Volumvergrößerungen ein ähnlicher Effekt eine Rolle spielt, wie er von Landé bei den im NaCl-Gitter kristallisierenden Oxyden, Sulfiden und Seleniden des Mangans und Magnesiums beobachtet wurde, wollen wir hier nicht näher diskutieren, jedenfalls können aber auch wir bei den wässerigen Elektrolytlösungen annehmen, daß sehr kleine Kationen ohne bemerkenswerten Zuwachs des Lösungsvolumens in den Zwischenräumen zwischen den Wassermolekülen verschwinden, während die wesentlich größeren Anionen die Wassermoleküle unter deutlicher Zunahme des Lösungsvolumens verdrängen.

In welcher Weise sich die Elektrostriktion zusätzlich auf die Änderungen des Gesamtvolumens auswirkt, ist hier nicht zu untersuchen, zumal die Tabelle IX eindringlich zeigt, daß es sich bei diesen Volumänderungen um eine zwar sehr interessante, aber recht komplexe Erscheinung handelt.

6. Über die reale Bedeutung des Atom- bzw. Ionenvolumens.

Hinsichtlich der konkreten Bedeutung der Ionen- bzw. Atomradien sind nie die experimentellen Grundlagen außer acht zu lassen, aus denen sie rechnerisch abgeleitet wurden.

V. M. Goldschmidt[22]) schreibt hierzu:

„Die Erfahrung über die Gitterdimensionen binärer Ionenverbindungen der Formel AX zeigt uns, daß die röntgenographisch ermittelten Abstände zwischen den Schwerpunkten der einzelnen Ionen in erster Annäherung additiv zusammensetzbar sind als Summe der „Wirkungsradien" der einzelnen beteiligten Ionenarten ... Diese Beobachtung diente als Grundlage für die Auffassung, daß die Kristalle als Packungen kugelförmiger, einander berührender Atombereiche dargestellt werden könnten. Jeder „Atomabstand" wäre demnach als Summe von je zwei „Atomradien" zu deuten. Diese Auffassung, daß die Kristalle Packungen kugelförmiger Atombereiche seien, wurde zuerst von W. L. Bragg durchgeführt... Erst Wasastjerna hat unter Zuhilfenahme optischer Daten die richtigen Radien angegeben. Radien dieser Art wurden vom Verfasser für eine größere Anzahl von Elementen in verschiedenen Ionisierungszuständen ermittelt, unter Zugrundelegung von Wasastjerna's Zahlen von Fluor und Sauerstoff. Pauling hat kurz darauf, vom Standpunkt der Wellenmechanik, eine theoretische Begründung derartiger Radienwerte veröffentlicht. A. Ferrari (Nuovo Cimento IV, Nr. 1, 1927) hat auf Grundlage der vom Verfasser angegebenen Radien die wahren spezifischen Gewichte der Ionen berechnet."

An anderer Stelle[23]) weist der Verfasser auf die Wichtigkeit der „vergleichbaren Zustände" hin:

„Wünscht man die Atomabstände zweier Elemente zu vergleichen, so muß vor allem darauf geachtet werden, daß die Kristallstrukturen beider Stoffe entweder gleich oder streng kommensurabel sein müssen, da ein Unterschied des Kristallbaues zu wesentlichen Änderungen des Atomabstandes führen kann."

Hierzu bemerkt P. Niggli[24]):

„Das in sich geschlossen zusammenhängende System, das neben L. Pauling, H. Grimm u. a., insbesondere V. M. Goldschmidt aufgestellt hat, gestattete eine Fülle von Beziehungen anschaulich zu überblicken und förderte so in wirkungsvollster Weise die ganze Kristallstrukturlehre. Wer sich einmal mit den Annahmen befreundet hat, wird unzweifelhaft in vielen Fällen mit Vorteil bei der Lösung von Problemen der Kristallchemie von diesen Vorstellungen ausgehen. Notwendig ist nur, daß darüber Klarheit besteht, daß die auf diese Weise gefundenen Gesetzmäßigkeiten keinen Beweis für die Richtigkeit der Annahmen darstellen. Es gelingt nämlich, die gleichen Gesetzmäßigkeiten und darüber hinaus weitere Beziehungen abzuleiten, ohne diese immer etwas willkürlich anmutende Aufteilung der Abstände vorzunehmen: Man behandelt die Kristallverbindungen als eine in sich geschlossene Gruppe und sucht die Gesetzmäßigkeiten ohne fremde Annahmen aus dem Tatsachenmaterial (Volumeffekte, Veränderungen der Kristallmetrik) selbst zu entwickeln."

In seiner Arbeit „Über den Bau der Atome und Moleküle im Lichte der Dispersionstheorie" gelangt

[22]) V. M. Goldschmidt, Neues Jb. Min. Beil. Bd. **57** A, 1119 (1928).

[23]) V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. **133**, 397 (1928).

[24]) P. Niggli, Z. Kristallogr. **74**, 375 (1930).

Wasastjerna zu folgender Definition des Atomvolumens:

„Das Atomvolumen ist gleich dem Volumen der um den Atomkern als Mittelpunkt konstruierten Kugel, auf deren Oberfläche sich das äußerste Elektronensystem des Atoms befindet... Bei dem Zusammenstoß zweier Atome ist der geringste Abstand zwischen den Kernen gleich der Summe der Bahnradien für das äußerste Elektronensystem der beiden Atome."

Wir schließen uns im vollen Umfang den Bemerkungen W. Hückel's[25]) zur Kennzeichnung des Atomvolumens an:

„Die starre Kugel mit zentralsymmetrischen Kraftwirkungen ist nur in erster Näherung gültig. Volumen und anziehende Kraft sind nicht voneinander unabhängig, sie stehen auch nicht in einer allgemeingültigen Abhängigkeit, sondern variieren individuell von Stoff zu Stoff. Die Fragen nach dem Volumen und nach der anziehenden Kraft darf man nicht voneinander trennen. Eine exakte physikalische Definition des Volumens eines Moleküls ist unmöglich. Die van der Waals'schen Konstanten a und b sind keine anschaulichen mechanischen Begriffe mehr, sondern lassen sich aus Größen berechnen, die den inneren Molekülbau bestimmen. Der Raum eines Moleküls wird zu einer abgeleiteten Größe."

7. Über die Raumerfüllung in Atomen.

Auf Grund seiner Untersuchungen über den Durchgang von Elektronen durch Gase gelangte Lenard (1903) zu der Vorstellung, daß die Atome schnellen Elektronen gegenüber keine undurchdringlichen Gebilde darstellen, sondern von ihnen um so unbehinderter durchdrungen werden, je größer die Elektronengeschwindigkeit ist. Der als undurchdringlich erscheinende Wirkungsquerschnitt der Atome ist langsamen Elektronen gegenüber von gleicher Größe wie der gaskinetische, bei schnellen Elektronen wird er aber kleiner (vergleiche jedoch Ramsauer-Effekt!).

Geiger berechnete für die untere Grenze des undurchdringlichen Kerns des Radiumatoms den Zahlenwert: $r_K = 5{,}20 \cdot 10^{-12}$ cm.

Da für den Elektronenradius der Wert $r_E = 3{,}00 \cdot 10^{-13}$ angegeben wird, so kann man mit Hilfe dieser Zahlen die Raumerfüllung des Kerns und der Elektronen in einem Atom abschätzen. Man gelangt zu der Größenordnung:

$$S_A = 10^{-11} \text{ bis } 10^{-10}.$$

Folgt man nun weiter den Ergebnissen der Kernphysik über den Aufbau der Atomkerne aus undurchdringlichen kleineren Bausteinen, so wird man auch hier wieder nach deren Raumerfüllung im Kernvolumen fragen und vielleicht eine noch kleinere Zahl dafür angeben, ohne aber die Sicherheit zu besitzen, daß durch diese Bausteine die kleinsten völlig undurchdringlichen materiellen Teilchen (Kraftzentren) gekennzeichnet sind.

IV. Das Hohlraumvolumen in kohärenter Materie (Kapillarsysteme).

Während die Frage nach der Größe des Hohlraumvolumens in kompakter Materie nur durch solche Methoden untersucht und beantwortet werden kann, die direkt die Raumerfüllung oder die Summe der Teilchenvolumina in der kompakten Materie zu messen gestatten ($W_K = 1 - S_K$), wird sie bei der Untersuchung kohärenter Materie in den meisten Fällen durch direkte Ausmessung des in ihr enthaltenen Hohlraums beantwortet, denn es handelt sich jetzt nicht um die Bestimmung eines Kraftraumvolumens, sondern vorwiegend um die mit einer Flüssigkeit oder mit einem Gas relativ leicht durchzuführende Ausmessung eines Kapillarvolumens (W_C).

Aus diesem Grunde werden wir jetzt nicht die Raumerfüllung der kapillarraumfreien Materie (S_C) zahlenmäßig angeben, sondern direkt das Kapillarvolumen (W_C) selbst.

Die Raumerfüllung der kapillarraumfreien Materie ergibt sich dann aus der Differenz $S_C = 1 - W_C$.

Im allgemeinen Fall setzt sich die Größe W_C zusammen aus der Summe der allseitig umschlossenen Kapillaren (Blasen oder Einschlüsse) $= W_0$, der Summe der einseitig offenen Kapillaren (Säcke) $= W_\smile$ und der Summe der zweiseitig offenen Kapillaren (Kanäle) $= W_{||}$. In besonderen Fällen kann der Hauptanteil des gesamten Kapillarraums nur aus einer oder aus zwei dieser drei möglichen Strukturen gebildet werden, sofern es sich nicht um einen zusammenhängenden Hohlraum (gerüstartige Struktur) handelt — wie er z. B. in einer Kugelpackung oder in einem Wattebausch vorliegt — der ein völlig offenes Hohlraumsystem darstellt.

Ganz allgemein gilt also die Gleichung:

$$W_C = W_0 + W_\smile + W_{||} \text{ bzw. } S_C = 1 - W_C.$$

Spielt bei irgendwelchen Untersuchungen die Füll- und Entleerbarkeit der Kapillaren eine Rolle, so kommt als füll- und entleerbares Hohlraumvolumen nur die Summe $W_\smile + W_{||}$ in Anwendung, während der Volumanteil der blasenförmigen Kapillaren W_0 ausscheidet.

Für Untersuchungen, die sich mit dem Materietransport durch Kapillarsysteme befassen, scheidet außerdem auch der Volumanteil der sackförmigen Kapillaren aus.

Daraus geht hervor, daß für ein exaktes Studium der Kapillarsysteme die Kenntnis der einzelnen Volumanteile W_0, $W_\smile$ und $W_{||}$ sehr wichtig ist. Da wir uns in diesem Abschnitt ausschließlich mit reinen Kapillarsystemen befassen, die kein Leerraumvolumen enthalten und deren Kraftraumvolumen für die hier zu besprechenden Meßmethoden als undurchdringlich zu betrachten ist, so wollen wir den Index C künftig fortlassen

[25]) W. Hückel, „Theoret. Grundlagen der organ. Chemie". 2 Bde. (Leipzig 1934/35).

und ihn nur dann wieder benutzen, wenn Mißverständnisse möglich erscheinen.

1. Die Bestimmungsmethoden für das Volumen der kohärenten Materie (V_P).

Wir haben bislang nur von dem Hohlraumvolumen pro ccm eines materiellen Aggregates gesprochen und das Volumen des Aggregates selbst ganz außer Betracht gelassen. Es ist aber wichtig, zu beachten, daß zur Bestimmung der Größe W nicht stets 1 ccm des Aggregates zur Verfügung steht, sondern das Volumen desselben kann jeden beliebigen Wert V_P besitzen, der erst experimentell ermittelt werden muß, bevor man das in diesem Volumen vorhandene Hohlraumvolumen H feststellt. Die Erkenntnis dieser beiden Größen liefert dann den gesuchten Wert:

$$W = \frac{H}{V_P}.$$

Bei den Kraftraumsystemen erübrigte sich eine Beschreibung der für die Volummessung des Systems anzuwendenden Methoden, da es sich hier um ganz gebräuchliche Manipulationen handelt, die aber bei den Kapillarsystemen etwas komplizierter werden.

Hier existieren folgende Möglichkeiten:

a) Besitzt das Aggregat eine feste Form, die sich geometrisch leicht ausmessen läßt, so kann man das gesuchte Volumen auf Grund einiger Längenmessungen leicht berechnen.

b) Besteht das Aggregat aus einer losen Schüttung beliebig geformter Teilchen, die sich in einem Meßzylinder in stets reproduzierbarer Weise einrütteln läßt, so mißt man das Volumen dieser Schüttung wie das einer Flüssigkeit.

c) Handelt es sich schließlich um ein Aggregat von geometrisch nicht faßbarer Form, so erhält man das gesuchte Volumen durch Bestimmung des Flüssigkeits- bzw. Gasvolumens, das von dem Aggregat verdrängt wird. Selbstverständlich darf dabei die Flüssigkeit oder das Gas nicht in die Kapillaren eindringen. Um das zu vermeiden, werden die auf der Oberfläche befindlichen Kapillaröffnungen durch einen Wachs- oder Kollodiumfilm verschlossen. Dann kann man das Aggregatvolumen nach der Verdrängungsmethode bestimmen.

Genauere Resultate erzielt man nach der Höganäs-Methode[26]). Hier wird zunächst das Kapillarsystem durch mehrstündiges Auskochen oder durch Vakuumbehandlung mit Wasser gefüllt. Dieses „wassersatte" Aggregat vom Gewicht G_{H_2O} wird dann wie ein hohlraumfreier Körper unter Wasser getaucht und sein „Unterwassergewicht" $(G_{H_2O})_{H_2O}$ gemessen.

Nach dem Archimedi'schen Prinzip gilt dann die Beziehung:

$$G_{H_2O} = (G_{H_2O})_{H_2O} + V_P \varrho_{H_2O}.$$

ϱ_{H_2O} = Spez. Gewicht des Wassers.

In dieser Formel sind alle Größen mit Ausnahme von V_P bekannt.

Die Höganäs-Methode umgeht allerdings die Bestimmung des Gewichtes G_{H_2O}, und ermittelt statt dessen das Gewicht des wassersatten Aggregats in einer zweiten Tauchflüssigkeit, die mit Wasser nicht mischbar ist und ein anderes spezifisches Gewicht als dieses besitzt.

Besonders geeignet erweist sich hierfür Tetrachlorkohlenstoff. Taucht man das wassersatte und von Oberflächenwasser befreite Aggregat in dieser Flüssigkeit unter, so gilt die analoge Gleichung:

$$G_{H_2O} = (G_{H_2O})_{CCl_4} + V_P \varrho_{CCl_4}.$$

Die Kombination der beiden Gleichungen liefert schließlich die gesuchte Bestimmungsgleichung:

$$V_P = \frac{(G_{H_2O})_{H_2O} - (G_{H_2O})_{CCl_4}}{\varrho_{CCl_4} - \varrho_{H_2O}}.$$

Für die Entfernung des Oberflächenwassers empfehlen die Verfasser ein 45 Sekunden währendes Abspülen des wassersatten Aggregates mit einer Alkohol—Äther-Mischung (1:1).

2. Die volumetrische Bestimmung des Hohlraumvolumens.

Nach dieser Methode ist der Anteil des Hohlraumvolumens, der die blasenförmigen Kapillarräume umfaßt (H_0), nicht bestimmbar. Man kann sie also nur anwenden, wenn das Aggregat diese Hohlräume nicht enthält. Man mißt jetzt entweder das in 1 ccm des Systems vorhandene Volumen kapillarraumfreier Materie $[S=1-(W_\smile + W_{||})]$ oder das Volumen an kanal- und sackartigen Hohlräumen $(W_\smile + W_{||})]$.

Die Bestimmung der Größe S kann bei geometrisch erfaßbaren Strukturen (z. B. Kugelpackungen) rechnerisch erfolgen, im allgemeinen ermittelt man sie aber durch Messung des verdrängten Flüssigkeits- oder Gasvolumens.

Ähnlich verhält es sich mit der direkten Bestimmung des Hohlraumvolumens $(W_\smile + W_{||})$. Geometrisch erfaßbare Hohlräume kann man rechnerisch ermitteln, ist das nicht möglich, so mißt man das in den Hohlräumen enthaltene Flüssigkeits- oder Gasvolumen.

[26]) E. Tuschhoff, T. Westberg und Y. Wahlberg, Chem. Fabr. 8, 67 (1935). „Eine Methode zur Bestimmung der offenen und geschlossenen Poren in Schamottekörnern."

$$W_\cup + W_\parallel = \frac{G_{H_2O} - G_t}{V_P}.$$

G_{H_2O} = Gewicht des wassersatten Aggregates.
G_t = Gewicht des H_2SO_4-trockenen Aggregats.

Hinsichtlich der Schwierigkeiten bei der Wasserfüllung sackförmiger Kapillaren verweisen wir auf die Arbeiten von K. Schultze[27]) und W. Pukall[28]).

3. Die gravimetrische Bestimmung des Hohlraumvolumens.

Diese Methode, die in vielen Fällen mit der volumetrischen zu kombinieren ist, gestattet auch die Bestimmung des Hohlraumanteils, der von den blasenförmigen Hohlräumen (H_0) gebildet wird, sofern das spezifische Gewicht (ϱ) der kapillarraumfreien Materie bekannt ist.

Wir bezeichnen das Trockengewicht der Volumeinheit

α) der kompakten (d. h. kapillarraumfreien) Materie als das „spezifische Gewicht" $= \varrho$,

β) der mit Blasen durchsetzten kompakten Materie als das „scheinbare spezifische Gewicht" $= \varrho_1$,

γ) des aus blasen-, sack- und kanalartigen Hohlräumen bestehenden Aggregates als das „spezifische Packungsgewicht" $= \varrho_P$.

(NB. Ob diese Packung aus einer losen Schüttung, einer dichtest eingerüttelten Schüttung oder aus einem zusammenhängenden Aggregat besteht, ist für die späteren Betrachtungen gleichgültig.)

Beträgt das Trockengewicht des Aggregates G_t Gramm, so gelten die Gleichungen

$$\begin{aligned} G_t &= V\varrho \\ &= V_1\varrho_1 \\ &= V_P\varrho_P. \end{aligned}$$

Hierin bedeutet: V das „Stoffvolumen" der kompakten Materie, V_1 das „scheinbare Stoffvolumen" (kompakte Materie + Blasen), V_P das „Packungsvolumen" (kompakte Materie + Blasen + Säcke + Kanäle).

Enthält das Aggregat nur kanal- und sackartige Hohlräume, so ist ihr Hohlraumvolumen pro ccm des Packungsvolumens gegeben durch:

$$W = W_\cup + W_\parallel = \frac{V_P - V}{V_P} = 1 - \frac{\varrho_P}{\varrho}.$$

[27]) K. Schultze, Kolloid-Z. **39**, 362 (1926); **41**, 6 (1927); Arch. Hygiene **100**, 121 (1918).
[28]) W. Pukall, Keramische Abhandlungen (Koburg 1930).

Enthält das Aggregat außerdem auch blasenartige Hohlräume, so erhält man:

$$W = W_0 + W_\cup + W_\parallel = \frac{V_P - V}{V_P} = 1 - \frac{\varrho_P}{\varrho}$$

$$W_0 = \frac{V_1 - V}{V_P} = \varrho_P(1/\varrho_1 - 1/\varrho)$$

$$W_\cup + W_\parallel = W - W_0.$$

4. Übersicht über die Größe des Hohlraumvolumens in verschiedenen Aggregaten.

Die nachfolgende Übersicht greift nur einige typische Vertreter der hier interessierenden Hohlraumsysteme heraus. Auf eine vollständige Tabellierung und Kennzeichnung aller Hohlraumsysteme werden wir später noch zurückkommen.

a) Holz.

α) Eigene Messungen. Das Holz wurde im H_2SO_4-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz (G_t) getrocknet und im Vakuum mit verschiedenen Flüssigkeiten durchtränkt (Zimmertemperatur). [Gewicht des durchtränkten Holzes $= G_n$ Gramm.]

Buchen-Kernholz.

Tränkung mit Wasser.

$G_t = 9{,}4882$ g $\quad V_P = 13{,}1$ ccm $\quad \varrho_P = 0{,}726$ g
$G_n = 18{,}88$ g $\quad = 15{,}4$ ccm.

Im gequollenen Zustand:

$$W_n = 0{,}61.$$

Aus der Gleichung

$$15{,}4 = (G_n - G_t) + \frac{G_t}{\varrho}$$

erhält man für das spezifische Gewicht des Holzes $\varrho = 1{,}575$ g.

Das Hohlraumvolumen in trockenem Zustand beträgt demnach:

$$W_t = 1 - \frac{\varrho_P}{\varrho} = 0{,}54.$$

Tränkung mit Äthylalkohol (spez. Gew. = 0,789)

$G_t = 9{,}1600$ $\quad V_P = 12{,}7$ $\quad \varrho_P = 0{,}722$
$G_n = 15{,}2934$ $\quad = 13{,}75$

$$W_n = \frac{G_n - G_t}{0{,}789 \cdot 13{,}57}$$

$= 0{,}565$ $\quad \varrho = 1{,}532$
$W_t = 0{,}53.$

Tränkung mit Tetrachlorkohlenstoff (spez. Gew. = 1,594)

$G_t = 9{,}714$ $\quad V_P = 13{,}1$ $\quad \varrho_P = 0{,}741$
$G_n = 19{,}1642$ $\quad = 13{,}1$
$W_n = 0{,}452$ $\quad \varrho = 1{,}353$
$W_t = 0{,}452.$

Man erkennt aus diesen Daten den wichtigen Einfluß, den die Polarität der Tränkungsflüssigkeit auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bzw. des Hohlraumvolumens ausübt.

Der unpolare Tetrachlorkohlenstoff liefert ein zu kleines Hohlraumvolumen, weil er offenbar nicht in die feinsten Kapillaren eindringen kann. Dementsprechend fällt auch das spezifische Gewicht des Holzes zu klein aus.

β) Ähnliche Messungen verdanken wir den Untersuchungen Stamm's[29]) über das Kapillarsystem verschiedener amerikanischer Holzarten.

Unter anderem ermittelt der Verfasser auch das spezifische Gewicht bestimmter Holzarten mit verschiedenen Gasen bzw. Flüssigkeiten nach der Verdrängungsmethode (25°).

Zum Beispiel: Das Holzmehl der Sitka-Tanne.

Verdrängtes Medium:

He	1,522 g
H_2	1,553 g
N_2	1,570 g
O_2	1,626 g
Wasser	1,528 g
Benzol	1,471 g

b) Leder.

Nach Clarke[30]) ist das spezifische Gewicht des Leders unabhängig von der Lederart, der Herkunft, der Vorbehandlung, der Gerbart, der Zurichtung und der Stelle der Probenahme:

$\varrho = 1{,}577$ (Wolf findet $\varrho = 1{,}579$).

Wolf und Duell[31]) unterscheiden das „Faser-Hohlraumvolumen" von dem „Zwischenfaser-Hohlraumvolumen". Eine genaue Aufteilung des gesamten Hohlraumvolumens auf diese beiden Komponenten ist aber nach Ansicht der Verfasser nicht möglich. Bei pflanzlicher Gerbung ist die Faser stark gefüllt und das Hohlraumvolumen zwischen den Fasern relativ klein, während es beim Chromleder relativ groß sein soll.

Die Verfasser geben folgende Werte an:

Sumachgares Leder	W=0,465—0,5715
Leder mit hohem Chromgehalt	0,594—0,620
Leder mit normal. Chromgehalt	0,567—0,6075
Eisen-Leder	0,279—0,463
Formaldehyd-Leder	0,575—0,656

c) Gele.

α) Der Glaskörper des Auges besitzt nach den Messungen von Thiessen und Baurmann (vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl.) ein Hohlraumvolumen von etwa $W = 0{,}999$.

β) Bei den Zellulose- und Zelluloseestermembranen reicht die Variationsbreite des Hohlraumvolumens bei den von uns gemessenen Membranen von 0,95 bis zu unmeßbar kleinen Werten.

γ) Aus 10 ccm einer Wasserglaslösung von der Dichte 1,066 erhielten wir durch Zusatz von 10 ccm 0,57 n Essigsäure ein sehr stabiles Gel vom Hohlraumvolumen $W = 0{,}985$.

Das Hohlraumvolumen des Tabaschir läßt sich aus den Daten Christiansen's[32]) berechnen:

$$G_{H_2O} = 2{,}54. \quad G_t = 1{,}23. \quad (G_{H_2O})_{H_2O} = 0{,}72.$$

$$W = \frac{G_{H_2O} - G_t}{G_{H_2O} - (G_{H_2O})_{H_2O}} = 0{,}72.$$

Für Hydrophan wird der Wert $W = 0{,}40$ angegeben.

Über das Hohlraumvolumen in einem verfestigten, glasigen Kieselsäuregel liegen Messungen von van Bemmelen[33]) und Bachmann[34]) vor:

Van Bemmelen untersucht drei verschiedene SiO_2-Gele, die bei 15° entwässert wurden und durch folgende Angaben gekennzeichnet sind:

Nr. 107 A 1 frisch. SiO_2 0,30 H_2O $\varrho_P = 1{,}18$.
Nr. 105 A 1 6 Monate alt. SiO_2 0,14 H_2O ϱ_P=1,05.
Nr. 106 A 1 5 Jahre alt. SiO_2 0,23 H_2O ϱ_P=0,90.

Setzt man das spezifische Gewicht der wasserfreien SiO_2 gleich 2,2, so beträgt das spezifische Gewicht der gelbildenden Substanz für die drei Proben:

Nr. 107 $\varrho = 2{,}00$
Nr. 105 $\varrho = 2{,}04$
Nr. 106 $\varrho = 2{,}09$

Berechnet nach der Formel:

$$\frac{60 + 0{,}30\ 18}{60/2{,}2 + 0{,}30\ 18} = 2{,}00.$$

Für das Hohlraumvolumen ergeben sich daraus folgende Werte:

Nr. 107 $W = 0{,}410$
Nr. 105 $W = 0{,}485$
Nr. 106 $W = 0{,}570$

Das Luftvolumen, das pro 1 ccm des Hohlraumvolumens absorbiert wird, beträgt für

Nr. 107 4,25—4,22 ccm bei Atmosphärendruck
Nr. 105 2,65—2,6 ccm bei Atmosphärendruck
Nr. 106 2,06—2,14 ccm bei Atmosphärendruck

[29]) A. J. Stamm, J. physic. Chem. **33**, 398 (1929). „Density of Woodsubstance and Adsorption by Wood."
[30]) Clarke, Collegium **1931**, 599.
[31]) K. Wolf und F. Duell, „Methode zur Bestimmung des Porenvolumens von Leder", Collegium **6**, 310, 341 (1936).
[32]) Christiansen, Ann. Phys. Chem. **260**, 439 (1885).
[33]) Van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. **18**, 98 (1898). Die Adsorption III. a) Hohlräume, die bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 auftreten; b) Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide; c) Absorptionsverbindungen.
[34]) W. Bachmann, Z. anorg. allg. Chem. **79**, 202 (1913). „Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure."

Nach längerem Ausglühen verschwindet das Hohlraumvolumen, und das Absorptionsvermögen der Gele gegen Wasser wird sehr klein.

Van Bemmelen gibt das Hohlraumvolumen der Gele durch den wenig übersichtlichen Quotienten:

$$\frac{\text{Spezifisches Volumen der Hohlräume}}{\text{Spezifisches Volumen der Gelsubstanz}} = \frac{1/\varrho_P - 1/\varrho}{1/\varrho}$$

an. Wenn dieser Ausdruck mit dem Quotienten ϱ_P/ϱ multipliziert wird, so resultiert das von uns benutzte Hohlraumvolumen:

$$W = \frac{1/\varrho_P - 1/\varrho}{1/\varrho} \left(\frac{\varrho_P}{\varrho}\right).$$

Aus den Untersuchungen Bachmann's geht eindeutig hervor, daß die Größe des Hohlraumvolumens der verfestigten glasigen SiO_2-Gele nicht nur von der Natur der Tränkungsflüssigkeit, sondern auch von der Durchtränkungsart unabhängig ist, denn das von dem Gel aufgenommene Flüssigkeitsvolumen ist ebensogroß, wenn es im Dampfraum durch Kapillarkondensation oder durch Eintauchen in die Flüssigkeit selbst gefüllt wird.

Tabelle X.

Gel Nr.	Tränkungsflüssigkeit	Tränkungsart	Hohlraumvolumen
3	$CHCl_3$	Dampf	$W = 0{,}374$
	C_2H_5J	Dampf	0,377
	$CHCl_3$	Dampf	0,374
5	H_2O	Dampf	0,426
	C_6H_6 Benzol	Dampf	0,42
2	H_2O	Flüssig	0,564
	H_2O	Dampf	0,561
	Benzol	Dampf	0,562
	$CHBr_2$—$CHBr_2$	Flüssig	0,560
	H_2O	Dampf	0,560

Die W-Werte wurden von uns aus den Daten Bachmann's berechnet, indem wir für das spezifische Gewicht der verfestigten glasigen Kieselsäure den von Anderson gefundenen Wert $\varrho = 2{,}05$ benutzten.

d) Zeolithe.

E. Rabinowitsch[35]) hat für verschiedene Zeolithe das spezifische Gewicht im wasserhaltigen und im wasserfreien Zustand gemessen. Identifiziert man den Ausdruck $1 - \frac{\varrho_{wasserfrei}}{\varrho_{wasserhaltig}}$ mit dem Hohlraumvolumen W, so ergeben sich die unter dem Symbol W angegebenen Zahlen.

Der Verfasser berechnet ferner das Gesamtvolumen der in 1 ccm des Zeoliths vorhandenen Ionen unter Verwendung der Goldschmidtschen Ionenradien, also ihre Raumerfüllung in den Zeolithen. Die daraus abgeleiteten Werte des Hohlraumvolumens sind unter dem Symbol W_{ber} angeführt.

Der Andesin wird als Vergleichssubstanz mit dichter Ionenpackung verwendet. Es handelt sich um ein den Zeolithen gleichzusammengesetztes wasserfreies Silikat.

Tabelle XI.

	$\varrho_{wasserhalt.}$	$\varrho_{entwässert}$	W	W_{ber}
Andesin	2,7	2,7	0,00	0,48
Apophyllit	2,35	1,95	0,17	0,60
Heulandit	2,3	1,9	0,175	0,64
K-Chabasit	2,3	1,85	0,195	0,64
Desmin	2,2	1,8	0,182	0,65
Harmoton	2,45	2,1	0,145	0,65
Ca-Chabasit	2,15	1,7	0,21	0,68
Faujasit	1,9	1,4	0,265	0,705

e) Keramische Produkte und Kohlesorten.

α) Jenenser Fritten, z. B. G_1: $W = 0{,}281$
G_5 0,301

Filtersteine, z. B. Brandol $W = 0{,}256$—$0{,}331$
Gurocel $W = 0{,}442$—$0{,}512$
Porolith $W = 0{,}460$—$0{,}578$

Feuerfeste Steine $W = 0{,}206$—$0{,}429$

E. Tuschhoff, Westberg und Wahlberg (vgl. a. a. O.) erhielten nach der Höganäs-Methode für Tonschamotte folgende Resultate:

Tabelle XII.

Probe	ϱ	W	$W_\cup + W_\parallel$	W_0
Verwendungszustand				
Tonschamotte. Körnung 0,1—0,7 cm				
1	2,75	0,167	0,122	0,045
2	2,75	0,08	0,03	0,05
3	2,74	0,095	0,061	0,034
4	2,72	0,107	0,086	0,021
	2,71	0,376	0,376	0,00
	2,70	0,278	0,137	0,141
	2,72	0,184	0,184	0,00
	2,69	0,112	0,0170	0,042
	3,63	0,165	0,165	0,00
	4,28	0,047	0,038	0,09
Nachgebrannt bei S.K. 13—14				
1	2,75	0,207	0,131	0,076
2	2,75	0,084	0,031	0,053
3	2,75	0,087	0,031	0,054
4	2,76	0,083	0,034	0,049
Quarzit (gebrannt bei S.K. 18)				
1	2,33	0,167	0,167	0,00
2	2,32	0,138	0,138	0,00
3	2,33	0,090	0,086	0,04

β) Rabinowitsch und Fortunatow[36]) geben für verschiedene Kohlesorten und einige keramische Produkte folgende Werte an:

[35]) E. Rabinowitsch, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 43 (1931). „Gasaufnahme durch Zeolithe."

[36]) Rabinowitsch und Fortunatow, Z. angew. Chem. **41**, 1222 (1928).

Tabelle XIII.

	W	ϱ
Fichtenkohle	0,8827	1,72
Birkenkohle	0,9365	1,72
Aktivierte Gasmaskenkohle	0,870	1,78
Acheson-Graphit	0,246	2,23
Graphit-Elektrode	0,1633	1,99
Kaolin bei 900° gebrannt	0,369	2,37
Hartporzellan bei 1410° gebrannt	0,0311	2,53

f) Filze, Wolle, Watte.

(Aus den wärme- und kälteschutztechnischen Tabellen des Prioform-Handbuchs berechnet.)

Seitz E.K. Schichten $H = 0{,}728$

Wollfilz $\varrho_P = 0{,}150 \cdot \varrho = 1{,}30$, $W = 0{,}885$

Verbandwatte $\varrho_P = 0{,}01$—$0{,}101$, $\varrho = 1{,}594$, $W = 0{,}994$—$0{,}937$

Glaswolle $\varrho_P = 0{,}064$—$0{,}219$, $\varrho = 2{,}59$, $W = 0{,}975$—$0{,}913$

Strohfaser gepreßt $\varrho_P = 0{,}139$, $\varrho = 1{,}522$, $W = 0{,}906$

g) Kornschüttungen.

α) Sand.

Kornradius R	W
$3{,}54 \cdot 10^{-2}$ cm	0,367
$2{,}49 \cdot 10^{-2}$ cm	0,367
$1{,}18 \cdot 10^{-2}$ cm	0,367
$0{,}89 \cdot 10^{-2}$ cm	0,367

β) Dichtest eingerüttelte Aktivkohle (bzw. Gasmaskenkohle) (eigene Messungen).

Kornradius ca. 0,1 cm.

51,41 g Kohle gaben nach 24stündiger Erhitzung im Vakuum 8,87 g H_2O ab. Für die restlichen 42,54 g Kohle betrug das Rüttelvolumen $V = 140{,}50$ ccm.

Sieht man die Kohlekörner als völlig kapillarraumfrei an, so beträgt das Hohlraumvolumen zwischen den Körnern: $(W_\smile + W_\shortparallel)_1 = 0{,}1482$ pro ccm der Schüttung (Gasmaskenkohle 0,352).

Für das Hohlraumvolumen in den Körnern fanden wir: $(W_\smile + W_\shortparallel)_2 = 0{,}675$ pro ccm der Schüttung (Gasmaskenkohle 0,326).

Das gesamte Hohlraumvolumen beträgt demnach: $W = 0{,}1482 + 0{,}675$
$= 0{,}8232$ pro ccm der Schüttung (Gasmaskenkohle 0,677)
$\varrho = 1{,}712$ (Gasmaskenkohle $\varrho = 1{,}58$).

γ) Mehle, Pulver, Puder (Prioform-Handbuch).

Schnee $\varrho_P = 0{,}05$ —$0{,}900$, $\varrho = 0{,}90$, $W = 0{,}944$—$0{,}00$

Sägemehl $\varrho_P = 0{,}025$—$0{,}215$, $\varrho = 1{,}522$, $W = 0{,}984$—$0{,}859$

Kieselgur $\varrho_P = 0{,}267$—$0{,}480$, $\varrho = 2{,}2$, $W = 0{,}879$—$0{,}782$

MgO $\varrho_P = 0{,}189$—$0{,}797$, $\varrho = 1{,}6$, $W = 0{,}882$—$0{,}520$

Kohlenstaub $\varrho_P = 0{,}730$—$1{,}420$, $\varrho = 2{,}25$, $W = 0{,}676$—$0{,}370$

Lampenruß $\varrho_P = 0{,}165$, $\varrho = 2{,}25$, $W = 0{,}927$

Zusammenfassung.

1. Der erste Abschnitt behandelt die Berechnung der Raumerfüllung in Kugelpackungen und die Bedeutung der Raumerfüllungskurve.

2. Der zweite Abschnitt beschreibt die Bestimmungsmethoden der Raumerfüllung in kompakter Materie:

a) Auf Grund röntgenographischer Messungen.

b) Auf Grund refraktometrischer Messungen.

c) Auf Grund von Dichtemessungen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes.

d) Auf Grund der van der Waals'schen Zustandsgleichung.

3. Im dritten Abschnitt werden die Bestimmungsmethoden der Raumerfüllung dispers-kompakter Materie angegeben:

a) Auf Grund der van der Waals'schen Zustandsgleichung.

b) Auf Grund refraktometrischer Messungen.

c) Auf Grund von Viskositätsmessungen.

d) Auf Grund von Radien- und Teilchenzahlmessungen.

Ferner wird hier das Molvolumen der gelösten Stoffe mit der Raumerfüllung im Molvolumen der festen Stoffe verglichen und gezeigt, daß für die Alkalihalogenide die erste Größe um 30 bis 33 Proz. größer ist als die zweite.

Schließlich wird auf die reale Bedeutung des Atom- bzw. Ionenvolumens und auf die Raumerfüllung in den Atomen hingewiesen.

4. Der letzte Abschnitt bringt die Bestimmungsmethoden des Kapillarvolumens in kohärenter Materie:

a) Die Methoden zur Bestimmung des Aggregatvolumens.

b) Die volumetrische Bestimmung des Kapillarvolumens.

c) Die gravimetrische Bestimmung des Kapillarvolumens.

Außerdem wird eine Übersicht über die Größe des Kapillarvolumens in verschiedenen Aggregaten gegeben: Holz, Leder, Gele, Zeolithe, keramische Produkte, Kohlesorten, Filze, Wolle und Watte, Kornschüttungen, Mehle, Pulver und Puder.

Über Kapillarsysteme, XIX/3.

Das effektive Hohlraumvolumen in verzweigten Kanalsystemen.

Von Erich Manegold und Karl Solf.

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

Wenn ein Hohlraumsystem ausschließlich aus beiderseits offenen Kanälen besteht, die sich ohne Verzweigung und gegenseitige Durchdringung durch die als undurchdringlich angenommene Wandsubstanz hindurchziehen (disperses Kanalsystem), so ist das gesamte Hohlraumvolumen pro ccm des Aggregates (W) für den Materietransport — sei es in Form einer Strömung oder einer Permeation — wirksam, sofern alle Kanäle in Richtung des Materietransportes orientiert sind.

Sind die Kanäle jedoch auf die drei senkrechten Raumrichtungen — sowohl ihrer Zahl wie ihrer Art nach — gleichmäßig verteilt, so ist offenbar nicht mehr das gesamte Hohlraumvolumen für den in einer Raumrichtung sich abspielenden Materietransport wirksam, sondern nur ein Bruchteil desselben.

Für disperse Kanäle von zirkularem bzw. quadratischem Querschnitt beträgt die Größe des effektiven Hohlraumvolumens offenbar $W_e = 0{,}333\ W$. Für spaltförmige Kanäle erhält man im Grenzfall $W_e = 0{,}666\ W$.

Wie groß wird nun aber das effektive Hohlraumvolumen, wenn nicht ein disperses sondern ein zusammenhängendes Kanalsystem vorliegt, in welchem sich die auf die drei Raumrichtungen gleichmäßig verteilten Kanäle gegenseitig durchdringen?

Offenbar muß jetzt das effektive Hohlraumvolumen größer sein als 0,333 W bzw. 0,666 W, weil ja zunächst das Volumen aller durchströmten Durchdringungskörper ausschließlich den durchströmten Kanälen zuzurechnen ist und weil ferner nur die Kanalteile als unwirksam ausscheiden, zwischen denen keine Druck- bzw. Konzentrationsdifferenz auftritt.

Die vorliegende Arbeit bringt einige Formeln zur Berechnung des effektiven Hohlraumvolumens für verschieden strukturierte Kanalverzweigungssysteme, deren Kanäle — auf die drei Raumrichtungen gleichmäßig verteilt — senkrecht zu den Würfelflächen verlaufen und sich rechtwinklig durchdringen.

1. Elford und Ferry[1]) waren die ersten, die sich mit der Berechnung des effektiven Hohlraumvolumens in Kanalverzweigungssystemen befaßten.

Sie schlagen im wesentlichen folgenden Weg ein:

Durch einen Würfel von der Kantenlänge 1 cm mögen in der x-, y- und z-Richtung je dieselbe Zahl und Art von Kanälen in völlig regelloser Anordnung verlaufen. (Der Anschaulichkeit wegen kann man sich dieses Kanalsystem durch drei nacheinander in der x-, y- und z-Richtung ausgeführte Durchbohrungen entstanden denken.) Wird ein derartiges System nun in einer Raumrichtung — z. B. der z-Richtung — von einer Flüssigkeit durchströmt, so ist das durchströmte Hohlraumvolumen W_z offenbar mit dem effektiven Hohlraumvolumen W_e identisch.

Es kommt nun darauf an, W_e durch den bekannten Wert des totalen Hohlraumvolumens (W) auszudrücken.

Erzeugt man das Kanalsystem durch drei aufeinanderfolgende Durchbohrungen, so liefert die erste Durchbohrung in der z-Richtung den Hohlraum:

$$W_z = W_e.$$

Das übrigbleibende Substanzvolumen beträgt:

$$(1-W_e).$$

Die zweite Durchbohrung — in der y-Richtung — liefert an neuem Hohlraum

$$W_y = W_z(1-W_z) \text{ bzw. } = W_e(1-W_e).$$

Das insgesamt übrigbleibende Substanzvolumen hat die Größe:

$$1-[W_e + W_e(1-W_e)].$$

Die dritte Durchbohrung — in der x-Richtung — bringt an neuem Hohlraum:

$$W_x = W_e\{1-[W_e + W_e(1-W_e)]\}.$$

Da das gesamte Hohlraumvolumen W sich zusammensetzt aus der Summe:

$$W = W_z + W_y + W_x,$$

so erhält man

$$W = 3W_e - 3W_e^2 + W_e^3 \text{ oder}$$

$$1-W = (1-W_e)^3$$

$$W_e = 1-\sqrt[3]{1-W}$$

$$\frac{W_e}{W} = \frac{1-\sqrt[3]{1-W}}{W}.$$

[1]) W. J. Elford und J. D. Ferry, Brit. J. exp. Pathol. **16**, 1 (1935); W. J. Elford, P. Grabar und J. D. Ferry, ibid. **16**, 583 (1935). In dieser letzten Arbeit nehmen die Verfasser die in der ersten Arbeit publizierte Ablehnung der von Bjerrum und Manegold formulierten Strukturberechnungen zurück und bedauern, sich geirrt zu haben.

Den Grenzwert des Quotienten $\frac{W_e}{W}$ für $W \to 0$ findet man durch Differentiation von Zähler und Nenner nach W.

$$\frac{dW_e/dW}{dW/dW} = -\frac{\frac{1}{3}(1-W)^{-2/3}(-1)}{1}.$$

Für $W \to 0$ resultiert: $\lim_{W \to 0} \frac{W_e}{W} = 0{,}333$.

2. In analoger Weise wollen wir nun die Berechnung des effektiven Hohlraumvolumens für verschiedene Kanalstrukturen von bestimmter Bauart durchführen. Wir behandeln dabei stets Kanäle von gleicher Querschnittsform und gleicher Querschnittsgröße, die auf die drei senkrechten Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind.

a) Die Kanäle besitzen einen rechteckigen Querschnitt von der halben Spaltbreite β und der Spaltlänge 1 cm.
b) Die Kanäle besitzen einen quadratischen Querschnitt von der halben Seitenlänge $\beta \cdot$ cm.
c) Die Kanäle besitzen eine zirkulare Querschnittsform vom Radius r cm.

a) Spaltförmige Kanäle (vgl. Fig. 1).

Die z-Spalte laufen der zx-Ebene parallel, die y-Spalte laufen der zy-Ebene parallel, die x-Spalte laufen der xy-Ebene parallel.

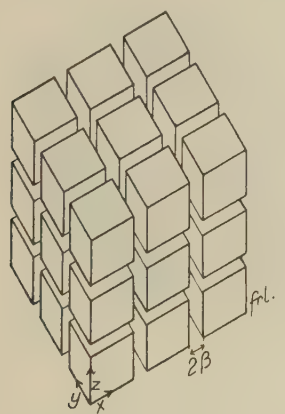


Fig. 1

Erfolgt der Durchfluß in der z-Richtung, so fließt die Flüssigkeit nicht nur durch die z-Spalte, sondern auch durch die y-Spalte. Wie groß ist der Anteil dieser Spalte an dem gesamten Hohlraumvolumen des Aggregates?

Bezeichnen wir die Zahl der in 1 ccm vorhandenen Spalte mit N, so sind auf jede Raumrichtung $N/3$-Spalte verteilt.

Sind nur die z-Spalte allein vorhanden, so gilt zunächst:

$$W_z = 2\beta N/3.$$

Erzeugt man jetzt auch die y-Spalte, so beträgt der Zuwachs des Hohlraumvolumens:

$$W_y = 2\beta N/3 - (N/3)^2 (2\beta)^2, = W_z - W_z^2.$$

Die Erzeugung der x-Spalte bringt schließlich einen Zuwachs des Hohlraumvolumens von:

$$W_x = 2\beta N/3 - (N/3)^2 (2\beta)^2 + (N/3)^3 (2\beta)^3 = W_z - W_z^2 + W_z^3.$$

Da das gesamte Hohlraumvolumen wieder

$$W = W_z + W_y + W_x$$

beträgt und das effektive Hohlraumvolumen mit der Summe

$$W_e = W_z + W_y$$

identisch ist, so findet man aus den obigen Gleichungen leicht:

$$W_e = 1-(1-W)^{2/3}$$

$$\frac{W_e}{W} = \frac{1-(1-W)^{2/3}}{W} \quad \text{oder}$$

$$= \frac{W_e}{1-(1-W_e)^{2/3}}.$$

Für $W \to 0$ erhält man $\lim_{W \to 0} \frac{W_e}{W} = 0{,}666$.

Zu demselben Resultat gelangt man auch, wenn man den von Elford eingeschlagenen Weg benutzt, sofern man nur für das effektive Hohlraumvolumen die Summe

$$W_e = W_z + W_y$$

in Rechnung setzt. Es gelten hier:

$$W_z = 1-(1-W)^{1/3} \quad \text{und} \quad W_e = 2W_z - W_z^2$$

bzw. $1-W_z = (1-W)^{1/3}$ und $(1-W_e) = (1-W_z)^2$.

b) Quadratische Kanäle (vgl. Fig. 2).

Die Kanäle sind so angeordnet, daß sie vollkommen symmetrisch das Aggregat durchziehen, d. h. auf jede Raumrichtung sind wieder $N/3$-Kanäle verteilt, und zwar so regelmäßig, daß man $(N/3)^{1/2}$ gleichmäßige Kanalreihen unterscheiden kann, von denen jede aus $(N/3)^{1/2}$ gleichmäßig verteilter Kanäle besteht.

Diese gitterartige Anordnung bringt es mit sich, daß sich die z-, y- und x-Kanäle stets so schneiden, daß sie einen Würfel vom Volumen (2β) gemeinsam haben.

Es gelten folgende Gleichungen:

$$W_z = W_e, = N/3 (2\beta)^2$$

$$W_y = W_e - (2\beta)^3 N/3 (N/3)^{1/2}$$

$$= W_e - W_e (W_e)^{1/2}$$

$$W_x = W_y.$$

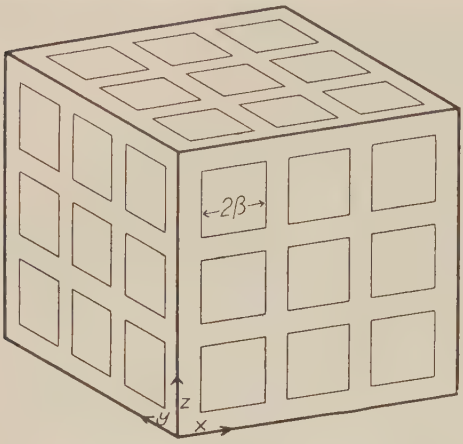


Fig. 2a

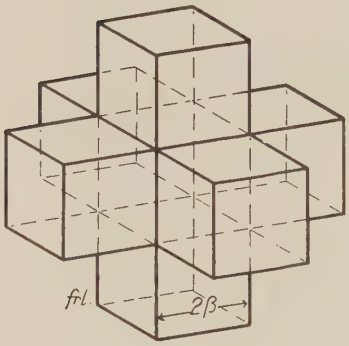


Fig. 2b

Wir erhalten also:

$$W = W_z + W_y + W_x$$
$$= W_e\{3—2(W_e)^{1/2}\}$$
$$\frac{W_e}{W} = \frac{1}{3—2(W_e)^{1/2}}.$$

Für $W \to 0$ ergibt sich: $\lim_{W \to 0} \frac{W_e}{W} = 0{,}333.$

c) Zirkulare Kanäle (vgl. Fig. 3a—3c).

Auch in diesem Fall handelt es sich um ein „Kanalgitter" wie im vorhergehenden Beispiel. Das Gitter unterscheidet sich nur dadurch, daß es jetzt aus Kanälen mit zirkularem Querschnitt besteht.

Die Berechnung des gemeinsamen Hohlraumvolumens ist nicht ganz einfach.

Da schon die Skizzierung der gemeinsamen Durchdringungskörper bei dem hier zu behandelnden 2- bzw. 3-Röhrenschnitt nicht leicht ist, so sind sie auf der Drehbank in bequemer Weise hergestellt und dann photographiert.

α) Der Durchdringungskörper im 2-Röhrenschnitt (Fig. 3a). Die Achsen zweier Rohre vom Radius r schneiden sich senkrecht. Das beiden Rohren gemeinsame Volumen gehört einem Körper an, der von zwei Zylinderflächen begrenzt wird.

Legen wir parallel zu den beiden Rohrachsen und im Abstand h von ihnen eine Ebene, so schneidet der Körper aus dieser Ebene ein Quadrat heraus, dessen halbe Seite $= (r^2—h^2)^{1/2}$ ist.

Das Volumen des Durchdringungskörpers ergibt sich also zu:

$$\varphi_2 = 2\int_0^r 4\,(r^2—h^2)\,dh = \frac{16\,r^3}{3}.$$

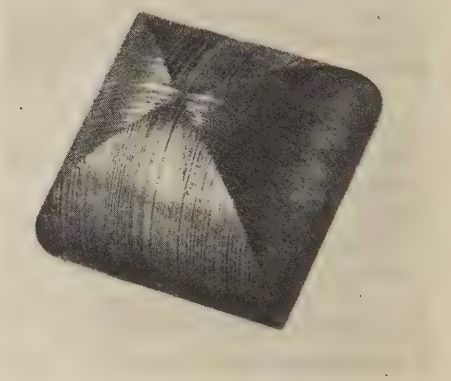


Fig. 3a

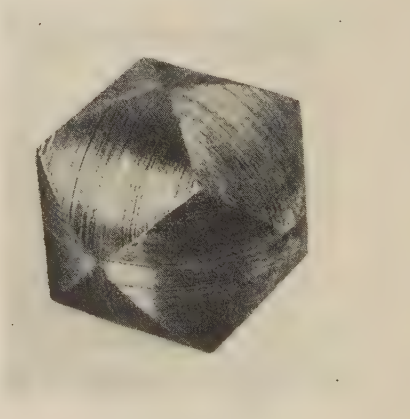


Fig. 3b

β) Der Durchdringungskörper im 3-Röhrenschnitt (Fig. 3b und 3c). Als gemeinsames Volumen beim senkrechten 3-Röhrenschnitt ergibt sich ein Körper, den man als Würfel von der Kantenlänge $r\sqrt{2}$ beschreiben kann, der auf jeder Fläche eine Kappe trägt, die von zwei sich schneidenden Zylinderflächen begrenzt wird, deren Achsen den Würfelkanten parallel laufen und die sich im Würfelmittelpunkt schneiden.

Legt man parallel zu den Würfelflächen und im Abstand h vom Würfelmittelpunkt eine Ebene, so schneidet die zugehörige Kappe aus dieser Ebene ein Quadrat von der halben Seitenlänge $= (r^2—h^2)^{1/2}$ heraus.

Die Höhe der Kappe beträgt $\left(r—\frac{r}{\sqrt{2}}\right)$.

Das Volumen des Durchdringungskörpers ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$\varphi_3 = (r\sqrt{2})^3 + 6\int_{r/\sqrt{2}}^{r} 4\,(r^2—h^2)\,dh = 8\,(2—\sqrt{2})\cdot r^3.$$

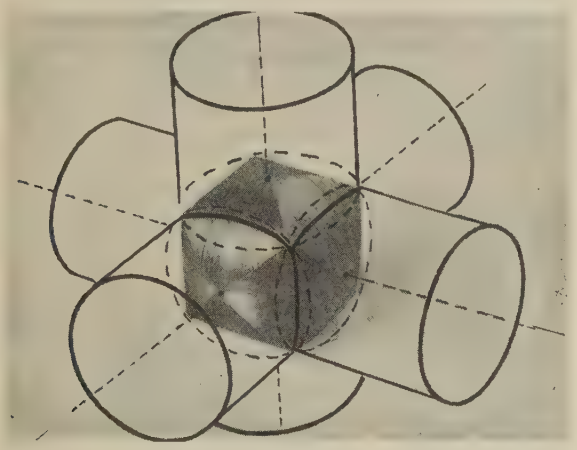


Fig. 3c

Das effektive Hohlraumvolumen berechnet sich nun folgendermaßen:

$$W_z = W_e, = N/3\,r^2\pi$$
$$W_y = W_e—\varphi_2 \cdot N/3\,(N/3)^{1/2}.$$

Um W_x zu erhalten, muß man sich folgendes überlegen:

Ein x-Kanal hat sowohl mit einem z-Kanal wie mit einem y-Kanal das Volumen φ_2 und je drei von ihnen haben das Volumen φ_3 gemeinsam. Wir erhalten demnach W_x, wenn wir von W_e das Volumen

$$2\,\varphi_2\,N/3\,(N/3)^{1/2}$$

subtrahieren und das Volumen

$$\varphi_3\,N/3\,(N/3)^{1/2}$$

addieren, da man diesen Betrag bei der Subtraktion zuviel abgezogen hat.

Es ist also:

$$W_x = W_e—2\,\varphi_2\,N/3\,(N/3)^{1/2} + \varphi_3\,N/3\,(N/3)^{1/2}.$$

Setzt man die Werte für φ_2 und φ_3 ein und drückt man N durch W_e aus, so resultiert:

$$W = W_e\left(3—\frac{8\sqrt{2}\sqrt{W_e}}{\pi\sqrt{\pi}}\right)$$
$$= W_e\,(3—2{,}032\sqrt{W_e})$$
$$\frac{W_e}{W} = \frac{1}{3—2{,}032\sqrt{W_e}}.$$

Der maximale Wert von W_e beträgt $\pi/4$, weil dann alle Poren sich auf der 4-Ecksebene berühren.

$$\lim_{W\to 0}\frac{W_e}{W} = 0{,}333.$$

3. Setzt man nun in die vier verschiedenen Endformeln für W_e bestimmte Zahlenwerte, die nur zwischen $W_e = 1$ und $W_e = 0$ liegen können,

Tabelle I. Regellos verteilte Kanäle.

Effektiv. Holraumvolumen	Elford u. Ferry Porenförm. Kanäle $W = 1—(1—W_e)^3$, $\frac{W_e}{W} = \frac{W_e}{1—(1—W_e)^3}$		Spaltförm. Kanäle (Auch für Gitter aus spaltförmigen Kanälen gültig.) $W = 1—\sqrt[2]{(1—W_e)^3}$, $\frac{W_e}{W} = \frac{W_e}{1—\sqrt[2]{(1—W_e)^3}}$	
W_e	W	W_e/W	W	W_e/W
0,000	0,000	0,3333	0,000	0,6667
0,010	0,030	0,333	0,015	0,6667
0,10	0,271	0,369	0,146	0,685
0,20	0,488	0,410	0,290	0,703
0,30	0,657	0,456	0,415	0,723
0,40	0,784	0,510	0,535	0,747
0,50	0,875	0,571	0,6465	0,772
0,60	0,936	0,641	0,747	0,803
0,70	0,973	0,791	0,8355	0,836
0,80	0,992	0,806	0,9115	0,877
0,90	0,999	0,900	0,9685	0,930
0,99	0,9999	0,990	0,999	0,991

Tabelle II. Kanalgitter.

Effektiv. Hohlraumvolumen	Quadrat. Kanäle $W = W_e(3—2\sqrt{W_e})$, $\frac{W_e}{W} = \frac{1}{3—2\sqrt{W_e}}$		Porenförm. Kanäle $W = W_e(3—2{,}032\sqrt{W_e})$, $\frac{W_e}{W} = \frac{1}{3—2{,}032\sqrt{W_e}}$	
W_e	W	W_e/W	W	W_e/W
0,000	0,000	0,3333	0,000	0,3333
0,0001			0,000298	0,336
0,001			0,002936	0,341
0,01	0,028	0,357	0,02797	0,358
0,10	0,2369	0,4215	0,236	0,424
0,20	0,4212	0,474	0,418	0,478
0,30	0,572	0,524	0,566	0,530
0,40	0,695	0,575	0,686	0,583
0,50	0,794	0,629	0,781	0,6405
0,60	0,870	0,689	0,855	0,702
0,70	0,930	0,753	0,909	0,770
$\pi/4$			0,942	0,834
0,80	0,971	0,824	0,944	0,8475
0,90	0,997	0,903	0,965	0,9325
0,99	0,9999	0,9901	0,968	1,023

ein, so findet man aus ihnen den Quotienten W_e/W. Die Ermittlung des dem gewählten W_e-Wert zugehörigen totalen Hohlraumvolumens W ist dann ohne weiteres möglich.

Die vorstehende Tabelle I enthält die Ergebnisse dieser Berechnungen.

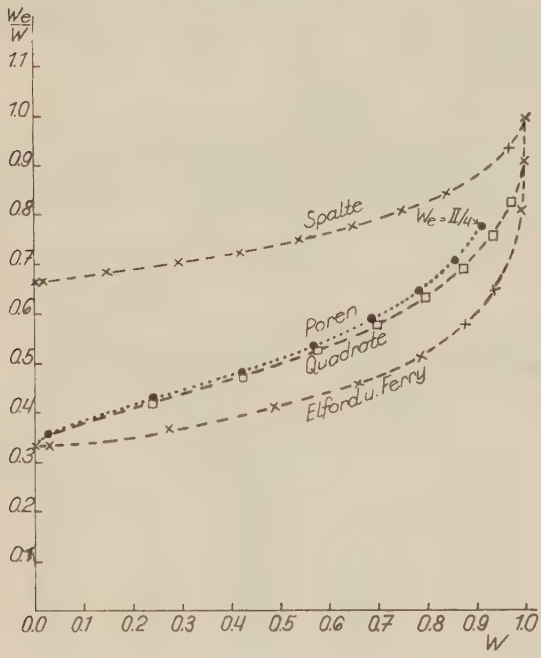


Fig. 4

In der Fig. 4 sind für die vier behandelten Kanalstrukturen die Quotienten W_e/W in Abhängigkeit vom gesamten Hohlraumvolumen W graphisch dargestellt. Für einen gegebenen W-Wert kann man nun für eine der vorliegenden Strukturen den zugehörigen Quotienten ohne weiteres ablesen. Mit diesem Zahlenwert muß der gegebene W-Wert multipliziert werden, wenn man das effektive Hohlraumvolumen W_e erhalten will.

Die Kurven zeigen deutlich, daß bei sehr großen Werten des gesamten Hohlraumvolumens kein großer Unterschied zwischen W und W_e besteht, nimmt aber das gesamte Hohlraumvolumen einen sehr kleinen Zahlenwert an, so wird der Unterschied recht bedeutend: bei der Spaltstruktur konvergiert W_e mit abnehmendem gesamten Hohlraumvolumen nach 0,666 W und bei den drei übrigen Strukturen nach 0,333 W.

Die praktische Bedeutung dieser Ergebnisse für die Strömung bzw. Permeation durch derartige Kanalsysteme soll in einer späteren Mitteilung diskutiert werden.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die von Elford und Ferry angegebene Methode zur Berechnung des effektiven Hohlraumvolumens in verzweigten und unter sich verbundenen Kanalsystemen werden für drei weitere gitterartig aufgebaute Kanalsysteme die Formeln zur Berechnung des effektiven Hohlraumvolumens abgeleitet.

Über die Auflösungsgeschwindigkeiten von Aluminiumoxyden in verschiedenen Lösungsmitteln, wobei die Oxyde durch Erhitzen von basischem Aluminiumazetat in Gegenwart verschiedener Fremdgase entstanden sind.

Aktive Oxyde. 108. Mitteilung.[1])

Von Gustav F. Hüttig und Erich R. Kürschner.

(Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.)

(Eingegangen am 15. Juli 1937.)

1. Fragestellung.

Wir haben bereits früher an einigen Beispielen zeigen können, daß die selektive katalytische Wirksamkeit eines Oxydes von den während der Entstehung dieses Oxydes anwesenden Fremdgasen abhängig ist. Diesen Einfluß der Fremdgase, die ihrerseits im klassischen Sinne an der chemischen Bildung des Oxydes nicht teilnehmen, nannten wir den „Weichenstellereffekt“[2]). Da die katalytischen Eigenschaften eines Stoffes vielfach in naher Beziehung zu anderen Eigenschaften stehen (107. und 105. Mitt., loc. cit.), so ergab sich die Fragestellung, ob durch die Gegenwart eines

[1]) 107. Mitt.: G. F. Hüttig und H. Schmeiser, Z. Elektrochem. **43**, 356 (1937).

[2]) 105. Mitt.: G. F. Hüttig, Tekniska Samfundets Handlingar (Göteborg) **5**, 160f. (1936).; 103 Mitt.: G. F. Hüttig, Mh. Chemie **69**, 42 (1936), Abschn. 9. 74. Mitt.: O. Kostelitz und G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **67**, 265 (1934); 61. Mitt.: O. Kostelitz und G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **39**, 362 (1933).

bei der Entstehung eines Oxydes anwesenden Fremdgases auch die Geschwindigkeit seiner Auflösung oder Aufschließung in irgendwelchen Lösungsmitteln beeinflußt werden kann. Bei den katalytischen Erscheinungen wurde als Regel gefunden, daß für die chemische Umsetzung irgendeines Gases dasjenige Oxyd vergleichsweise der beste Katalysator ist, bei dessen Bildung das zu katalysierende Gas anwesend war. Es war somit von Interesse zu prüfen, ob eine ähnliche Beziehung, wie sie zwischen Fremdgas und dem zu katalysierenden Substrat besteht, auch zwischen dem Fremdgas und dem Lösungsmittel vorhanden ist. Hierbei konnten die Erfahrungen, welche wir über die Einwirkung eines Fremdgases auf den Verlauf einer zwischen zwei festen Stoffen stattfindenden Reaktion bereits hatten[3]), sowie diejenigen Erscheinungen, welche wir schon früher unter dem Begriff „Erinnerungsvermögen der festen Materie" brachten[4]), Anhaltspunkte geben.

Wir haben bei den hier vorliegenden Untersuchungen stets das gleiche Ausgangsmaterial (basisches Aluminiumazetat) in stets der gleichen Weise, jedoch in Gegenwart verschiedener Gase (Luft, Stickstoff, Schwefeldioxyd, die Zerfallsprodukte des Salpetersäureanhydrids, Ammoniak, Wasserdampf und Essigsäureanhydrid) erhitzt und haben so eine Reihe von Aluminiumoxydpräparaten erhalten. Im Sinne der obigen Fragestellung wurde die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Präparate in schwefliger Säure, Salpetersäure und Essigsäure bestimmt. Im nachfolgenden werden die Herstellungen der Präparate, die Versuchsanordnungen, die Versuchsergebnisse und deren Besprechung mitgeteilt.

2. Die Herstellung der Präparate und die Versuchsanordnungen.

Das allen Präparaten gemeinsame Ausgangsmaterial war basisches Aluminiumazetat $Al(OH)(CH_3COO)_2 \cdot 1\,H_2O$, bezogen als „Aluminium aceticum basicum purum plv." von E. Merck. Seine Zersetzung in Gegenwart eines Fremdgases erfolgte in einem Drehrohrofen, der in der Fig. 1 schematisch gezeichnet ist.

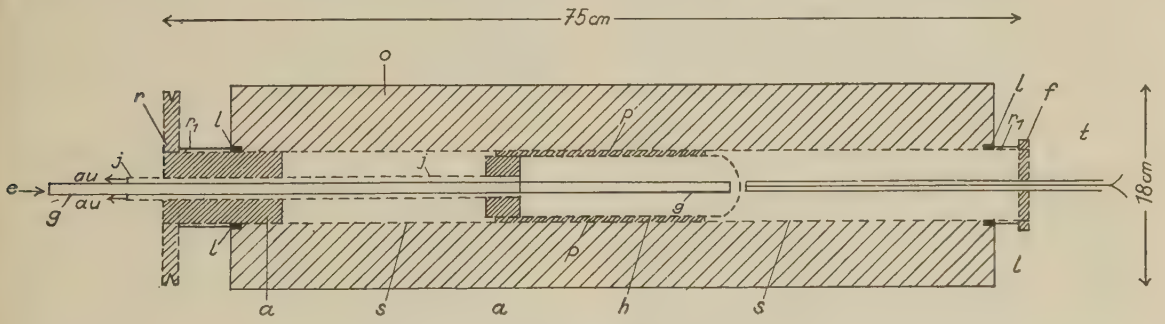


Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Bei e tritt das Gas durch das Gaseintrittsrohr g in den Ofen ein, bei au entweicht es durch das Gasaustrittsrohr j. s ist ein Drehrohr aus Stahl, welches in den Lagern l läuft. r ist das Antriebsrad. h ist das Reaktionsrohr aus keramischem Material, welches mit Hilfe des Futters p in das Stahlrohr s eingepreßt ist. a sind Asbestverschlüsse zwischen den Rohren s und j. r_1 sind Metallringe zur Lagerung von s. Die Gasdurchleitungsröhren g und j sind aus Duranglas hergestellt. f ist ein Flansch zur Befestigung von r_1. t ist das Thermoelement zur Temperaturmessung.

Das Erhitzen erfolgte in allen Fällen so, daß das innere Porzellanrohr mit 20 g des basischen Aluminiumazetates beschickt wurde und nach der Zusammenstellung des Ofens sofort mit der Drehung und mit dem Durchleiten des Gasstromes begonnen wurde. Der Anstieg der Temperatur bis 600° vollzog sich während 2 Stunden; hierauf wurde die Temperatur von 600° während 2 Stunden konstant gehalten. Dann ließ man den Ofen in dem Gasstrom auskühlen. Ausnahmen von dieser Arbeitsweise sind weiter unten vermerkt.

Stickstoff, Schwefeldioxyd und Ammoniak wurden den käuflichen Stahlflaschen entnommen; in den beiden ersteren Fällen wurde das Gas vor dem Eintritt in den Ofen zwecks Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure hindurchgeleitet. Der Luftstrom wurde durch eine Bunsen'sche Wasserstrahlpumpe erzeugt und über Kalziumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Der Wasserdampf wurde aus dem Kochkolben durch Glasrohre, welche auf 150°

[3]) 95. Mitt.: G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936); vgl. auch 103. Mitt.: loc. cit., Abschn. 10; 106. Mitt.: loc. cit. S. 162.

[4]) 104. Mitt.: G. F. Hüttig, E. Zeidler und E. Franz, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 104 (1937) und die dort zitierte Literatur. Vgl. auch 103. Mitt.: loc. cit. Abschn. 5; 106. Mitt.: loc. cit. S. 150f.

angeheizt wurden, in den Ofen geleitet. Für die Versuche mit Essigsäureanhydrid wurde das reinste käufliche Präparat von Merck verwendet. Die Zersetzungsprodukte des Salpetersäureanhydrids wurden aus Natriumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und die Gase vor dem Eintritt in den Ofen durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche geschickt.

Zu den einzelnen Versuchen sei noch folgendes bemerkt: Bei den Versuchen mit Wasserdampf und Essigsäureanhydrid erfolgte das Auskühlen in einem Strom von Luft.

Bei dem Präparat, welches unter Überleiten von SO_2 hergestellt wurde, trat keine Essigsäureentwicklung auf; vielmehr mußte eine Verbrennung derselben angenommen werden, da das SO_2 bei 420° reduziert wurde und sich Schwefel am kalten Ende des Gasableitungsrohres ansetzte.

Bei dem Versuch mit Essigsäureanhydrid fand Kohlenstoffabscheidung im Präparat statt. Der Verlauf der thermischen Zersetzung des basischen Aluminiumazetats war — abgesehen von dem Versuch im Essigsäureanhydridstrom — stets so, daß zwischen 100° und 160° der Hauptanteil des Wassers abgegeben wurde und von 420° angefangen die Zersetzungsprodukte des Azetats auftraten.

3. Die Ergebnisse

der Messungen sind in der Tabelle I wiedergegeben. Die Kolonnen 1—4 betreffen die Bezeichnung und die Kennzeichnung der untersuchten Aluminiumoxydpräparate nach ihrem Glühverlust und ihrer Farbe. Die Kolonne 1 enthält unsere Bezeichnung des Präparates, die Kolonne 2 die Angabe über das Gas, in welchem das Präparat entstanden ist. Die Kolonne 3 („Glühverlust") gibt an, wieviel Gewichtsprozente an Bestandteilen in dem Präparat noch enthalten sind, welche durch hohes Erhitzen an der Luft unter Zurücklassung von reinem Al_2O_3 ausgetrieben werden können. Dieser Glühverlust liegt bei den verschiedenen Präparaten in den verhältnismäßig engen Grenzen von 2,3 bis 5,4 Proz.; nur das im Essigsäureanhydridstrom hergestellte Präparat G zeigt den ungewöhnlich hohen Glühverlust von 24,4 Proz. und fällt auch durch seinen Gehalt an verkohlten Bestandteilen aus der Reihe. Die Kolonne 4 enthält die Angabe über die Farbe des Präparates. In den Kolonnen 5—13 sind die Angaben über die Mengen Al_2O_3 (= L) enthalten, welche nach der im Kopf jeder Kolonne vermerkten Zeit (25′, 60′, 120′) in den gleichfalls an der Spitze der Kolonne angegebenen Lösungs-

Tabelle I.

1	2	3	4	Gelöste Menge Al_2O_3 in Proz. der Einwaage (= L)									14	15	16	17	18	19
Bez. des Präp.	dargestellt in	Glühverlust	Farbe	in H_2SO_3 nach			in HNO_3 nach			in CH_3COOH nach			$(L_{H_2SO_3}/L_{HNO_3})$ nach		$(L_{H_2SO_3}/L_{CH_3COOH})$ nach		(L_{CH_3COOH}/L_{HNO_3}) nach	
				25′	60′	120′	25′	60′	120′	25′	60′	120′	25′	120′	25′	120′	25′	120′
A	Luft	3,40	weiß	13,03	21,21	37,41	17,86	36,77	49,47	6,51	7,62	13,58	0,73	0,76	2,0	2,8	0,36	0,27
B	N_2	2,33	braunstichig	11,19	19,79	31,86	18,88	37,99	61,18	1,28	2,17	4,31	0,59	0,52	8,7	7,4	0,068	0,007
C	SO_2	5,43	weiß	**14,14**	20,99	31,29	16,73	31,68	39,28	4,69	8,26	11,79	0,84	0,80	3,0	2,7	0,28	0,30
D	$4NO_2+O_2$	4,63	weiß	10,51	17,27	26,66	7,48	12,13	19,54	3,40	5,89	6,61	1,40	1,37	3,1	4,0	0,45	0,34
E	NH_3	3,48	graubraun	5,50	10,54	16,79	9,12	14,33	23,14	2,09	3,29	3,93	0,60	0,73	2,6	4,3	0,23	0,17
F	H_2O	2,62	weiß	5,17	5,93	7,70	4,88	6,72	9,45	2,79	2,95	3,61	1,06	0,81	1,9	2,1	0,57	0,38
G	$(CH_3CO)_2O$	24,4	schwarz	1,98	2,50	3,73	0,82	1,35	2,08	0	0	0	2,41	1,79	∞	∞	0	0

mitteln (schweflige Säure, Salpetersäure und Essigsäure) aufgelöst wurden. Die Einwaage für alle Lösungsversuche betrug immer 0,700 g des Präparates. Diese wurde mit 200 ccm des Lösungsmittels überschichtet (Temperatur etwa 25° C) und nach 25′, 60′ und 120′ wurden 50 ccm entnommen und ihr Al_2O_3-Gehalt bestimmt. Die Zahlen L geben an, wieviel Prozent der Einwaage nach Ablauf dieser Zeiten in Lösung gegangen sind. Es wäre natürlich auch denkbar, bei der Einwaage den Glühverlust zu berücksichtigen und die prozentualen Zahlen nur auf die in der Einwaage tatsächlich vorhandene Al_2O_3-Menge zu beziehen. Indessen würde eine solche Ausrechnung in den L-Werten (etwa abgesehen von dem Präparat G) nichts Wesentliches ändern. Die Konzentration der angewendeten Lösungsmittel war: eine molare Salpetersäure, eine 1,700 molare Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser (eine bei Zimmertemperatur unter dem Druck von 1 Atm. mit SO_2 gesättigte wässerige Lösung) und eine 5 molare Essigsäurelösung. In den Kolonnen 14 bis 19 wurden für die Zwecke der nachfolgenden Besprechung einige Verhältniszahlen (Quotienten) ausgerechnet, wobei der der Bezeichnung L beigefügte Index das betreffende Lösungsmittel bezeichnet.

4. Die Besprechung der Ergebnisse.

Obgleich bei der Herstellung der verschiedenen Präparate darauf geachtet wurde, daß in dem elektrischen Ofen die Temperatur und die Zeiten stets die gleichen sind, so ging die Zersetzung des Ausgangsstoffes (= basisches Aluminiumazetat) je nach dem in dem Ofen gleichzeitig vorhandenen Gas verschieden weit. Ordnet man die von uns untersuchten Präparate nach fallendem Gehalt an noch vorhandenen verflüchtigbaren Anteilen (= „Glühverlust" vgl. Kolonne 3 der Tabelle I), so ergibt sich die folgende Reihung, wobei das Präparat durch das Gas, in welchem es entstanden ist, bezeichnet ist: $(CH_3CO)_2O$, SO_2, N_2O_5, NH_3, Luft, H_2O, N_2. Man braucht keine fraglos vorhandenen Kompiikationen (wie z. B. die Rußabscheidung bei dem in Essigsäureanhydrid hergestellten Präparat) in Betracht zu ziehen, um dennoch verstehen zu können, daß die Zersetzung eines Azetats in einer Essigsäureanhydrid-Atmosphäre vergleichsweise viel langsamer verlaufen muß, als wenn irgendein anderes Gas vorhanden ist. Ebenso kann man es auch verstehen, daß das Umgekehrte für den Stickstoff gilt; unter allen hier verwendeten Fremdgasen hat der Stickstoff sicher die geringsten Effekte als Sorptiv; er wird somit auch die geringsten durch Sorption hervorgerufenen Stabilisierungen der Zwischenzustände aufweisen und also den Zersetzungsvorgang am wenigsten verlangsamen.

Ordnet man die Präparate (unter Beibehaltung der gleichen Bezeichnungsweise) nach fallender Auflösungsgeschwindigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln, so ergeben sich die folgenden Reihungen:

Auflösungsgeschwindigkeit in H_2SO_3 nach der 25. Minute (vgl. Kolonne 5) SO_2, Luft, N_2, N_2O_5, NH_3, H_2O, $(CH_3CO)_2O$.

Auflösungsgeschwindigkeit in H_2SO_3 nach der 120. Minute (vgl. Kolonne 7) Luft, N_2, SO_2, N_2O_5, NH_3, H_2O, $(CH_3CO)_2O$.

Auflösungsgeschwindigkeit in HNO_3 nach der 25. Minute (vgl. Kolonne 8) N_2, Luft, SO_2, NH_3, N_2O_5, H_2O, $(CH_3CO)_2O$.

Auflösungsgeschwindigkeit in HNO_3 nach der 120. Minute (vgl. Kolonne 10) N_2, Luft, SO_2, NH_3, N_2O_5, H_2O, $(CH_3CO)_2O$.

Auflösungsgeschwindigkeit in CH_3COOH nach der 25. Minute (vgl. Kolonne 11) Luft, SO_2, N_2O_5, H_2O, NH_3, N_2, $(CH_3CO)_2O$.

Auflösungsgeschwindigkeit in CH_3COOH nach der 120. Minute (vgl. Kolonne 13) Luft, SO_2, N_2O_5, N_2, NH_3, H_2O, $(CH_3CO)_2O$.

Die Präparate zeigen je nach dem Fremdgas, welches bei ihrer Entstehung anwesend war, in ein und demselben Lösungsmittel sehr verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten; so z. B. löst sich von dem in der Luft hergestellten Präparat nach 120 Minuten eine etwa fünfmal so große Menge in schwefliger Säure auf, als sich von dem in Wasserdampf hergestellten Präparat in dem gleichen Lösungsmittel unter den gleichen Umständen auflöst. Die Reihung der Präparate nach fallenden Auflösungsgeschwindigkeiten ist nur wenig abhängig von der Dauer der Beobachtung und des zur Auflösung verwendeten Lösungsmittels. Eine einfache Beziehung der Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Präparate zu dem Glühverlust des Präparates besteht nicht, wenn auch das Präparat mit dem kleinsten Glühverlust (das ist das in Stickstoff hergestellte) vielfach die größte Auflösungsgeschwindigkeit zeigt, wohingegen das Präparat mit dem größten Glühverlust (das ist das in Essigsäureanhydrid hergestellte) überall die kleinste Auflösungsgeschwindigkeit hat; es sind hier offenbar individuelle chemische Einflüsse mit im Spiel; über die Art dieser Einflüsse vermag vielleicht die Tatsache einen Anhaltspunkt zu geben, daß das in Schwefeldioxyd hergestellte Präparat unter allen Präparaten nach den ersten Beobachtungszeiten (vgl. Kolonne 5) in schwefliger Säure die größte Auflösungs-

geschwindigkeit hat, was keinesfalls zutrifft, wenn man andere Lösungsmittel verwendet.

Die bei der vergleichsweisen Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse sich als störend erweisenden Faktoren werden weitgehend eliminiert, wenn man für jedes Präparat nicht seine absoluten Auflösungsgeschwindigkeiten, sondern das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln berücksichtigt; die Grundlage für eine solche Betrachtungsweise geben die Kolonnen 14—19.

Ordnet man die Werte $L_{H_2SO_3}/L_{HNO_3}$ (120′) (vgl. Kolonne 15) in einer fallenden Reihe, so ergibt sich

$(CH_3CO)_2O$,	N_2O_5,	H_2O,	SO_2,	Luft,	NH_3,	N_2
1,79	1,37	0,81	0,80	0,76	0,60	0,59

und die Werte $L_{H_2SO_3}/L_{CH_3COOH}$ (120′) (vgl. Kolonne 17) in gleicher Weise geordnet, ergeben die Reihe

$(CH_3CO)_2O$,	N_2,	NH_3,	N_2O_5,	Luft,	SO_2,	H_2O
∞	7,4	4,3	4,0	2,8	2,7	2,1

und schließlich geben die ebenso geordneten Werte L_{CH_3COOH}/L_{HNO_3} (120′) (vgl. Kolonne 19) die Reihe:

H_2O,	N_2O_5,	SO_2,	Luft,	NH_3,	N_2	$(CH_3CO)_2O$
0,38	0,34	0,30	0,27	0,17	0,007	0

Die innerhalb einer Reihe aufgenommenen Zahlen müßten stets den gleichen Wert haben, wenn sich nicht die einzelnen Präparate den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber selektiv verschieden verhalten würden. Selbst wenn man das in Essigsäureanhydrid hergestellte Präparat unberücksichtigt läßt, so weisen die Werte innerhalb ein und derselben Reihe erhebliche Verschiedenheiten auf. So ist in der Reihe $L_{H_2SO_3}/L_{CH_3COOH}$ der Wert für das in Salpetersäureanhydrid hergestellte Präparat etwa $2^1/_2$mal so groß wie derjenige für das im Stickstoffstrom hergestellte Präparat oder in der Reihe L_{CH_3COOH}/L_{HNO_3} ist der Wert für das in Wasserdampf hergestellte Präparat etwa 55mal so groß wie derjenige für das im Stickstoffstrom hergestellte.

Es fällt auf, daß in der obigen Reihe $L_{H_2SO_3}/L_{HNO_3}$ die Fremdgase, in welchen die Präparate entstanden sind — abgesehen von dem $(CH_3CO)_2O$ und dem N_2O_5 — in der entgegengesetzten Aufeinanderfolge als in der Reihe $L_{H_2SO_3}/L_{CH_3COOH}$, erscheinen, wohingegen die Reihe L_{CH_3COOH}/L_{HNO_3} im wesentlichen mit der Reihe $L_{H_2SO_3}/L_{HNO_3}$ übereinstimmt.

Mit Rücksicht auf die große Trägheit des Stickstoffes als Reaktionsteilnehmer, Sorptiv und Katalysator kann man annehmen, daß die in der Stickstoffatmosphäre entstehenden Präparate praktisch von fremden chemischen Kräften unbeeinflußt entstanden sind, so wie es in idealer Weise im Vakuum der Fall wäre[5]). Im Vergleich hierzu kann die Gegenwart anderer, reaktionsfreudigerer Gase in zwei verschiedenen Weisen wirken: 1. Sie kann auf die Lösbarkeit (Auflösungsgeschwindigkeit) erhöhend (aktivierend) wirken, so wie etwa Fremdbestandteile, welche in ein Kristallgitter eingebaut sind, häufig dessen Reaktionsfähigkeit erhöhen. 2. Sie kann auf die Lösbarkeit (Auflösungsgeschwindigkeit) erniedrigend (stabilisierend) wirken, so wie es etwa der Fall ist, wenn sich an dem betrachteten festen Körper ein zweiter (allenfalls auch nur als Sorptiv an der Oberfläche) addiert und damit nach dem Prinzip der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen eine Herabminderung der Reaktionsfähigkeit des betrachteten festen Körpers bewirkt. Aus den Zahlen der Tabelle wird man folgern dürfen, daß bei den in der vorliegenden Mitteilung betrachteten Fällen das letztere Verhalten das weitaus häufigere ist. Insbesondere scheint die Gegenwart von Wasserdampf eine stabilisierende Wirkung auszuüben. Solche Angaben über die Erhöhung (Aktivierung) bzw. Erniedrigung (Stabilisierung) der Lösbarkeit (Auflösungsgeschwindigkeit) können nicht allgemein vorgenommen werden, sondern sie sind zumindestens graduell je nach der Wahl des Lösungsmittels verschieden. Die Gegenwart von Schwefeldioxyd bei der Entstehung unseres Aluminiumoxydpräparates wird dessen Lösbarkeit in schwefliger Säure (vgl. Kolonne 5) und Essigsäure (vgl. z. B. Kolonne 11) erhöhen, hingegen die Lösbarkeit in Salpetersäure (vgl. Kolonne 8) eher erniedrigen.

Aus den früheren Zusammenstellungen (vgl. die geordneten Reihen für die $L_{H_2SO_3}/L_{HNO_3}$ und die anderen Werte) läßt sich ferner auf der hier angewendeten Grundlage sagen, daß die Gegenwart der Gase SO_2, H_2O und insbesondere $2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$ die Lösbarkeit des entstehenden Präparates in schwefliger Säure mehr erhöht (bzw. weniger erniedrigt) als die Lösbarkeit in Salpetersäure und daß die Gegenwart dieser Gase die Lösbarkeit des entstandenen Präparates in schwefliger Säure weniger erhöht (bzw. mehr erniedrigt) als die Lösbarkeit in Essigsäure.

Da diese Art der Wechselwirkungen in naher

[5]) Daß aber unter bestimmten Verhältnissen die Gegenwart von Argon (und demnach wahrscheinlich auch von Stickstoff) den Verlauf einer Reaktion beeinflussen kann, ist gezeigt worden in der 95. Mitt.: G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936).

Beziehung zu den allgemeinen Affinitätsbetätigungen (namentlich auch solchen, welche zu einer erfolgreichen Verbindungsbildung nicht ausreichend sind) stehen dürften, liegt hier ein sehr großes und einer einfachen Darstellung schwer zugängliches Gebiet vor. Die Erscheinungen der Affinität, der Katalyse und der an bestimmten aktivierten Stellen einsetzenden Lösungsvorgänge sind an der beobachteten Gesamterscheinung mitbestimmend.

Zusammenfassung.

Basisches Aluminiumazetat wurde in stets der gleichen Weise, jedoch in Gegenwart verschiedener Gase (Luft, Stickstoff, Schwefeldioxyd, Salpetersäureanhydrid, Ammoniak und Essigsäureanhydrid) durch Erhitzen in Aluminiumoxyd umgewandelt. Von den so entstandenen Aluminiumoxyd-Präparaten wurden die Auflösungsgeschwindigkeiten in schwefliger Säure, Salpetersäure und Essigsäure bestimmt.

Die Ergebnisse werden in der Tabelle I mitgeteilt. Die Präparate zeigen je nach dem Fremdgas, welches bei ihrer Entstehung anwesend war, in ein und demselben Lösungsmittel sehr verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten. Für ein und dasselbe Präparat gelangt man zu Vergleichszahlen, wenn man das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln berücksichtigt. Auf dieser Grundlage wird der Versuch unternommen, zu ersten Gesetzmäßigkeiten über die Art der Einwirkung des Fremdgases während der Entstehung des Aluminiumoxydes zu gelangen.

Die hypotonische Außenlösung als Ursache der Alterung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyds.

Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde, XXXIV.[1])

Von Alfons Krause und K. Dobrzyńska. (Eingegangen am 25. Juli 1937.)

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Posen, Polen.)

Die spontanen Veränderungen, welche das röntgenographisch amorphe, frisch gefällte und gut ausgewaschene Eisen(III)-hydroxyd (Orthoferrihydroxyd) in Gelform unter Wasser oder in alkalischen und sauren Medien erleidet, werden als Alterung bezeichnet, wobei letzten Endes wohldefinierte kristalline Individuen entstehen[2]).

Zur Erklärung des Alterungsprozesses sind verschiedene Gesichtspunkte herangezogen worden, deren Vielseitigkeit durchaus dem eigenartigen Charakter dieses Arbeitsgebietes entspricht. So kann die Alterung als chemische Reaktion behandelt werden, mit welcher eine fortlaufende Ordnung der Moleküle einhergeht, die auf Polymerisation[3]) derselben und weiter auf Verolung und Sauerstoff-Brückenbildung oder auch — im Falle von Oxydbildung — auf Kondensation der Hydroxydmoleküle beruht[4]). Parallel damit findet eine teilweise oder weitgehende Entwässerung, Teilchenvergrößerung und Kristallisation statt. Die Alterung ist also auch ein kolloidchemischer Vorgang, welcher durch OH'-Ionen in hohem Maße beeinflußt wird[5]). Letztere können die Alterung nicht nur beschleunigen, sondern auch peptisierend wirken, so daß bei sehr hoher OH'-Ionenkonzentration (etwa 4 n NaOH) die Alterung aufgehalten wird[6]). In einer Natronlauge solcher Konzentration geht allerdings die Peptisation des amorphen Eisen(III)-hydroxydgels noch nicht so weit, daß eine deutliche Quellung oder gar Solbildung erfolgt. Die Eisen(III)-hydroxydmoleküle werden aber genügend voneinander entfernt gehalten, wodurch sie an der für die Kristallisation (Alterung) erforderlichen polymolekularen Vereinigung gehindert werden.

Da man das amorphe Eisen(III)-hydroxyd als „unterkühlte Flüssigkeit" ansehen darf[7]), so

[1]) XXXIII. Mitt. vgl. A. Krause und Z. Jankowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 1744 (1937).

[2]) Der von R. Fricke bearbeitete Teil „Eisen(III)-hydroxydgele und ihre Alterung" in dem Handbuch „Hydroxyde und Oxydhydrate" von Fricke und Hüttig (Leipzig 1937), 331ff., bringt über die Alterung im wesentlichen nichts Neues im Vergleich mit dem im Jahre 1929 erschienenen „Gmelin" und dem im Jahre 1930 herausgegebenen „Abegg", indem die meisten diesbezüglichen Ergebnisse der letzten Jahre, und zwar die wichtigsten, nicht berücksichtigt sind.

[3]) A. Krause und M. Ciokówna, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 23 (1932).

[4]) A. Krause und A. Lewandowski, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 328 (1932); A. Krause, H. Łakościukówna und J. Cichowski, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 282 (1932); A. Krause und H. Torno, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 104 (1933).

[5]) A. Krause und A. Lewandowski, loc. cit.

[6]) Vgl. Fußnote 5.

[7]) G. F. Hüttig und A. Zörner, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 188 (1929).

kann man auch den Alterungsprozeß als Kristallisation derselben oder „Entglasung" betrachten[8]). Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Gel im isoelektrischen Punkt sozusagen „am stärksten unterkühlt" ist[9]). Mit steigender H·- oder OH'-Konzentration der über dem Gel sich befindlichen Mutterlauge wird die „Unterkühlung" sukzessive aufgehoben, so daß z. B. bei mittlerer OH'-Konzentration die Goethitkristallisation am stärksten hervortritt, während bei sehr hoher OH'-Konzentration (etwa 4 n NaOH) keine Kristallisation mehr möglich ist und das amorphe Gel unverändert bleibt[10]). Eine weitere Deutungsmöglichkeit des Alterungsprozesses gründet sich auf der Kenntnis aktiver, reaktionsfähiger Wasserstoffe, die in den OH-Gruppen der Orthohydroxydmoleküle vorhanden sind[11]). Darüber werden wir jedoch später und gesondert berichten. In der vorliegenden Arbeit möchten wir den Alterungsprozeß auf gewisse osmotische Erscheinungen zurückführen, welchen das amorphe Gel im wässerigen Milieu ausgesetzt ist.

Unter den verschiedenen Arten der Wasserbindung, die in dem dunkelbraunen, schwammigen und röntgenographisch amorphen Gel des Orthoferrihydroxyds zweifellos eine wichtige Rolle spielen, ist neben dem chemisch gebundenen Wasser[12]) und anderen Formen der Wasserbindung nach Hüttig[13]) auch „osmotisch gebundenes Wasser" vorhanden, welchem laut Definition freie Beweglichkeit zukommt[14]). Dabei ist allerdings zu beachten, daß zwischen den verschiedenen Typen der Wasserbindung kontinuierliche Übergänge existieren, welche Hüttig[15]) als sogenannte Mischtypen der Wasserbindung bezeichnet. Es ist klar, daß man besonders bei amorphen Gelen mit solchen „Wasser-Mischtypen" und ferner auch mit Überlagerungserscheinungen rechnen muß, was bei der Kritik derartiger Systeme wohl zu beachten ist. Man wird daher nicht nur dem typisch osmotisch gebundenem Wasser, sondern auch anderen „Wassertypen" (z. B. dem adsorbierten Wasser) eine gewisse freie Beweglichkeit zugestehen müssen, so daß wir der Vereinfachung halber sämtliche „nicht ortsfesten" Wasserbindungen, welche in unserem Gel vorhanden sind, unter dem gemeinsamen Namen „osmotisches Gelwasser" oder kurz „bewegliches Wasser" zusammenfassen wollen. Dieses bewegliche Wasser „umspült" gewissermaßen die Eisen(III)-hydroxydmoleküle und übt wahrscheinlich auch eine Art Schutzwirkung aus, die zunächst einen Verlust des im Hydroxydmolekül vorhandenen chemisch gebundenen Wassers nicht zuläßt. Das osmotische Gelwasser hat offenbar höheren Druck, wofür z. B. die Tatsache spricht, daß das ausgewaschene feuchte Ferrihydroxydgel beim Aufbewahren unter Wasser dauernd Wasser verliert. Das liegt wohl in erster Linie daran, daß das Gel schon während des Auswaschens gewisse Alterungserscheinungen zeigt und seine aktive innere Oberfläche dauernd verkleinert.

Wenn diese Überlegungen richtig sind, so müßte die Alterung, welche stets mit einem Verlust des Gelwassers verbunden ist, von dem osmotischen Druck der Außenflüssigkeit abhängig sein. Das Gel altert[16]) unseres Erachtens nur dann, wenn die Außenlösung hypotonisch in bezug auf das osmotische Wasser des Gels ist. Ist der osmotische Druck der Mutterlauge gleich oder größer als der des osmotischen Gelwassers, so findet keine Alterung statt. Einen Anhaltspunkt für diese Deutung bietet die Tatsache, daß, wie bereits erwähnt, das Gel bei sehr hoher NaOH-Konzentration (etwa 4 n NaOH) nicht mehr oder sehr langsam altert, da eine NaOH solcher Normalität schon iso- oder gar hypertonisch ist. Um weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Auffassung zu gewinnen, gingen wir dazu über, den osmotischen Druck der Mutterlauge durch Zusatz verschiedener anderer Elektrolyte und Nichtelektrolyte zu regulieren. Wir gingen dabei so vor, daß wir die Gele stets mit 1 n NaOH + einer bestimmten Menge Fremdelektrolyt oder Nichtelektrolyt beschickten. In der 1 n NaOH selbst wird nämlich das dunkelbraune Gel durch Alterung sehr schnell gelb, da dieselbe hypotonisch ist. Wenn aber bei Zusatz einer entsprechend großen Salzmenge

[8]) A. Krause, W. Swiątkowska, H. Torno und J. Stock, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 213 (1934).

[9]) Ein solcher Vergleich ist deshalb gerechtfertigt, weil die Beweglichkeit der Moleküle sowohl bei stärkster Unterkühlung als auch im isoelektrischen Punkt verhältnismäßig am geringsten ist.

[10]) Ausführlicher behandelt bei A. Krause, St. Gawrych und L. Mizgajski, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 393 (1937).

[11]) A. Krause und D. Kaniowska, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).

[12]) A. Krause und K. Pilawski, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 301 (1931).

[13]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **58**, 44 (1932).

[14]) Eine gewisse, wenn auch geringe Beweglichkeit dürfte auch den Eisen(III)-hydroxydmolekülen zukommen, die allerdings assoziiert sind.

[15]) G. F. Hüttig, „Statik der Wasserdampfdrucke" ... in dem Handbuch „Hydroxyde und Oxydhydrate" von Fricke und Hüttig (Leipzig 1937), 564.

[16]) Wir behandeln hier speziell die Goethitalterung.

(entsprechend einer Konzentration von 4 bis 5 n) zu einem solchen Reaktionsgemisch die Alterung aufgehalten werden konnte, so muß die aus 1 n NaOH + 4 bis 5 n Salz bestehende Außenlösung bereits isotonisch geworden sein und denselben Zweck erfüllt haben wie eine etwa 4 n NaOH. Wir verwendeten für unsere Versuche die Salze NaCl, NaBr und $NaNO_3$, welche praktisch die gleiche Wirkung hatten. Gewisse Unterschiede sind offenbar als Einfluß der betr. Anionen zu deuten. Als Nichtelektrolyt sollte ferner die Saccharose untersucht werden; sie wirkte aber in alkalischer Lösung schon in geringen Konzentrationen vollständig peptisierend (dunkelrotes Hydrosol) und eignete sich daher für unsere Zwecke nicht.

Tabelle I. Alterung des Orthohydroxyds in NaOH und Salzlösungen bei 20°. $^1/_2$ Portion Gel[17]) + 200 ccm Lösung.

Nr.	Konzentration der Lösung über dem Gel	Veränderung des Gels nach 10 Tag.	Alterungsgrad des Gels nach längerer Zeit	Proz. H_2O (Diff.) im gealterten Gel
1	Wasser	Unverändert	0,5 Proz. nach 10 Tagen	30,5
2	1,0 n NaOH	Gelb	99,0 Proz. nach 10 Tagen	17,5
3	4,0 n NaOH	Unverändert	18,8 Proz. nach 84 Tagen	24,5
4	0,5 n NaOH + 3,7 n NaCl	Fast gelb	80,1 Proz. nach 15 Tagen	18,6
5	1,0 n NaOH + 3,6 n NaCl	Unverändert	25,4 Proz. nach 69 Tagen	25,4
6	0,9 n NaOH + 3,8 n $NaNO_3$ . . .	Unverändert	67,5 Proz. nach 57 Tagen	19,5
7	1,16 n NaOH + 4,7 n $NaNO_3$ . . .	Unverändert	8,2 Proz. nach 57 Tagen	27,3
8	1,0 n NaOH + 3,8 n NaBr	Unverändert	12,0 Proz. nach 30 Tagen	27,0

Anmerkung zu Tabelle I. Das in 1 n NaOH gealterte Gel Nr. 2 zeigte bereits nach 6 Stunden Alterungsdauer deutlich die Interferenzen des Geothits, während die in konzentrierten Lösungen lagernden Gele Nr. 3, 5, 7, 8 sogar nach 10 Tagen und längerer Zeit ihr amorphes Röntgenogramm behaupteten. — Die Normalität der Lösungen über den Gelen wurde nach beendeter Alterung bestimmt. — „Alterungsgrad" bedeutet den in 32,5proz. HNO_3 bei 20° unlöslichen Anteil des betreffenden Gels, ausgedrückt in Proz. Fe_2O_3, wobei der Gesamt-Fe_2O_3-Gehalt des Gels = 100 Proz. Fe_2O_3 gesetzt ist. Der unlösliche Anteil ist gelb und zeigte in fast allen Fällen das Debyogramm des Goethits (α—$Fe_2O_3 \cdot H_2O$).

Die Wirkungsweise der hohen Salzkonzentration, welche die Alterung verhindert, ist so zu deuten, daß die Salzmoleküle und Ionen in das Gel hineindringen, wodurch der Dampfdruck des im Gel vorhandenen osmotischen Wassers erniedrigt wird. Dabei sind natürlich die Diffusionsgeschwindigkeiten von großer Bedeutung. Die Erniedrigung dieses Dampfdruckes kann bei entsprechend hoher Salzkonzentration soweit gehen, daß derselbe praktisch dem Dampfdruck der Außenflüssigkeit gleichkommt. Das Gel altert unter derart isotonischen Bedingungen nicht oder sehr langsam. Ist dagegen die Salzkonzentration kleiner wie zuvor, d. h. die Außenlösung hypotonisch, so kann der Dampfdruck des osmotischen Gelwassers nur in geringem Maße und auch nicht schnell genug erniedrigt werden. Das osmotische Gelwasser hat also weiter den höheren Dampfdruck und dringt rasch in die Außenlösung, wodurch das Gel schnell altert. Wir hatten schon oben darauf hingewiesen, daß die Gelalterung im wässerigen Medium tatsächlich mit einem Wasserverlust der Gelsubstanz verbunden ist. Die Folgen eines solchen Wasserverlustes sind offenbar von entscheidender Bedeutung für den weiteren Verlauf der Alterung. Die „schützende Hülle" des osmotischen Gelwassers geht verloren und legt das chemisch gebundene Wasser der Eisen(III)-hydroxydmoleküle zu weiteren Veränderungen frei[18]).

In diesem Zusammenhang sollte noch die Frage behandelt werden, wie hoch ungefähr der Druck des osmotischen Gelwassers im frisch gefällten und ausgewaschenen Orthoferrihydroxyd (A 1) ist. Prinzipiell ist eine Beantwortung dadurch möglich, daß man den osmotischen Druck der isoosmotischen Außenflüssigkeit mißt. Man muß jedoch beachten, daß man es hier mit sehr konzentrierten Salzlösungen zu tun hat, auf welche das Raoult'sche Gesetz nicht fehlerfrei anwendbar ist, worüber Fredenhagen[19]) u. a. in einer umfangreicheren Abhandlung ausführlich berichtet hat. Die Gefrierpunkterniedrigung einer 4,7 n, etwa isoosmotischen Lösung von 1 n NaOH + 3,7 n NaCl betrug 15,6°, die Dichte 1,19 und der Dissoziationsgrad α = rund 0,6 bei 20°. Man

[17]) $^1/_1$ Portion Orthohydroxyd (A 1) wird aus einer Lösung von 5 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ccm H_2O mit 15 ccm 25proz. Ammoniaklösung bei etwa 20° gefällt und innerhalb 20—24 Stunden ausgewaschen.

[18]) Die genaue Struktur des amorphen Orthohydroxyds siehe bei A. Krause, St. Gawrych und L. Mizgajski, loc. cit.

[19]) K. Fredenhagen, Z. ges. Naturwiss. **1935**, H. 7, 278; vgl. ferner E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 762 (1936); A. Thiel, Z. physik. Chem., Abt. A **178**, 374 (1937).

kann wohl schätzungsweise annehmen, daß der Druck des osmotisch gebundenen Wassers im Orthohydroxydgel (A 1) mindestens 100 Atmosphären beträgt. Noch größer scheint der osmotische Druck des Gelwassers im amorphen gallertigen Orthoferrihydroxyd von Krause und Skorupska[20]) zu sein, da zur Verhinderung seiner Alterung eine mindestens 6 n NaOH erforderlich ist, während für das Orthohydroxyd (A 1) eine etwa 4 n NaOH genügt.

Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß zwischen dem Druck des osmotisch gebundenen Gelwassers und dem Quellungsdruck des Gels bestimmte Beziehungen existieren, worüber bereits namhafte Untersuchungen vorliegen[21]). Die infolge Erniedrigung des Dampfdruckes des osmotisch gebundenen Gelwassers aufgehaltene Alterung und der damit gleichzeitig gehemmte Wasserverlust des Orthohydroxydgels können als eine Art Neutralzustand angesehen werden, in welchem weder Entquellung noch Quellung stattfindet. Es ist natürlich denkbar, daß der Dampfdruck des osmotisch gebundenen Gelwassers noch weiter erniedrigt wird, so daß er unter denjenigen der Außenflüssigkeit sinkt. Unter solchen Bedingungen quillt das Gel durch Wasseraufnahme. Der Turgor des Orthohydroxydhydrogels nimmt mehr und mehr zu. Ein quellendes Gel hat aber im Vergleich mit dem nichtquellenden und um so mehr mit dem entquellenden Gel den kleineren Dampfdruck, was mit den eingangs der Arbeit gemachten Annahmen in gutem Einklang steht. Quellungsfördernd wirken besonders solche Stoffe, welche sich im Gel durch Sorption anreichern können, so daß der Dampfdruck des Gelwassers eine starke Erniedrigung erfährt. Sehr gut eignen sich zu diesem Zweck verdünnte Säuren, wie z. B. Salzsäure und Essigsäure, welche schon bei Zugabe verhältnismäßig kleiner Mengen eine deutliche Quellung und Gallertbildung des Orthohydroxydgels hervorrufen können[22]).

Zusammenfassung.

Das frisch gefällte, dunkelbraune und röntgenographisch amorphe Eisen(III)-hydroxydgel (Orthoferrihydroxyd) enthält neben chemisch gebundenem Wasser und anderen Formen der Wasserbindung auch osmotisch gebundenes Gelwasser, welches frei beweglich ist. Dieses osmotische Wasser hat, wie im Text näher erläutert wird, höheren Dampfdruck, so daß das unter Wasser aufbewahrte Gel dauernd Wasser verliert und daher altert. Desgleichen altert das Gel in einer 1 n NaOH, da dieselbe hypotonisch ist. Enthält aber die Außenlösung Natriumsalze oder NaOH in genügender Konzentration (etwa 4 bis 5 n), so altert das Gel unter derart isotonischen Bedingungen nicht oder sehr langsam. Auch der Wasserverlust unterbleibt unter diesen Umständen. Der Druck des osmotischen Gelwassers beträgt schätzungsweise mindestens 100 Atmosphären. Die Wirkungsweise der isoosmotischen Außenlösung ist so zu erklären, daß die Salzmoleküle und Ionen in das Gel hineindringen und den Dampfdruck des osmotischen Gelwassers soweit erniedrigen, daß derselbe dem Dampfdruck der Außenlösung etwa gleichkommt. In diesem Zustand zeigt das Gel weder Quellung noch Entquellung. Sinkt der Dampfdruck des Gelwassers unter denjenigen der Außenlösung, so quillt das Gel durch Wasseraufnahme.

[20]) A. Krause und L. Skorupska, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 379 (1934).

[21]) H. Freundlich und E. Posnjak, Kolloid-Beih. **3**, 445 (1912); Wo. Ostwald und Mündler, Kolloid-Z. **24**, 7 (1919).

[22]) Vgl. z. B. A. Krause, H. Łakościukówna und J. Cichowski, loc. cit. S. 288, Tab. 6, Nr. 12; A. Krause, Bull. de l'Acad. pol. Sc., Ser. A **1927**, 249.

Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität.

X. Der Einfluß von Nichtelektrolyten.

Von Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann.

(Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

I. Theoretischer Teil.

1. Der Aktivitätskoeffizient ist nach der physikalischen Theorie der Elektrolyte von Milner-Debye-Hückel eine Funktion der Dielektrizitätskonstante des Mediums gemäß folgender Gleichung:

$$-\log f^{+} = \frac{0{,}434\, e^2}{2\, D\, k\, T} \sqrt{\frac{1}{D\, T}} \cdot z_i^2 \sqrt{\Sigma m_i z_i^2}, \quad (1)$$

worin f^{+} der positive Einzel-A.-K., e die Elementarladung, D die Dielektrizitätskonstante des

Mediums, T die absolute Temperatur, m_i die Molarität, z_i die Wertigkeit der betrachteten Ionen, k die Boltzmann'sche Konstante ist. D kommt also ebenso wie T zweimal in der Gleichung vor. Für Wasser von 18° mit $D = 81{,}4$ wird bekanntlich die rechte Seite zu

$$0{,}505 \cdot z_i^2 \sqrt{1/2 \Sigma m_i z_i^2}, \qquad (2)$$

wobei wir den Zahlenfaktor 0,505 für Wasser von $18^0 = \varphi_w$ nennen wollen.

Halten wir nun die Temperatur konstant (= 18°), so können wir D experimentell ändern durch Zusätze von mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten mit anderer, z. B. niedrigerer Dielektrizitätskonstante wie z. B. Alkohole. Der Einfluß solcher Zusätze auf den Wert des A.-Koeffizienten wird sich zahlenmäßig ausdrücken in der Variation des Wertes des Zahlenfaktors φ. Wir haben statt φ_w den allgemeineren Faktor φ_D, der bei einem beliebigen Wert von D, also bei D_x gegeben ist durch den Ausdruck[1])

$$\varphi_D = \frac{0{,}505 \cdot D_w^{3/2}}{D_x^{3/2}}, \qquad (3)$$

so daß bei Variation der D infolge von Zusätzen die allgemeine Gleichung für f^+ bei 18° lauten würde

$$-\log {}_D f^+ = \varphi_D \cdot [z_i^2 \sqrt{1/2 \Sigma m_i z_i^2}]. \qquad (4)$$

In Tabelle I sind nun für das Gemisch Äthanol—Wasser in den ersten Spalten die Werte für D_x sowie die entsprechenden Werte für den Faktor φ_D angeführt. Fig. 1 und 2 zeigen diese zwei Funktionen graphisch. Zum Vergleich sind in den Figuren auch die entsprechenden Kurven für den Einfluß der Temperatur eingezeichnet.

Tabelle I. Äthanol—Wasser bei 18°.
c = ccm Äthanol in 100 ccm Gemisch; D_x der Gemische nach J. Wyman, Phys. Rev. **35**, 623 (1930); $\varphi_D = (0{,}505 \cdot D_w^{3/2})/D_x^{3/2}$.

c	D_x	φ_D	$f^+{}_D$
0	81,4	0,505	**0,750**
10	76,4	0,555	0,729
20	72,0	0,607	0,708
30	66,9	0,678	0,680
40	61,6	0,767	0,646
50	55,6	0,896	0,600
60	49,6	1,06	0,545
70	43,5	1,29	0,479
80	37,3	1,63	0,394
90	31,3	2,12	0,298
100	25,4	2,90	0,199

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).

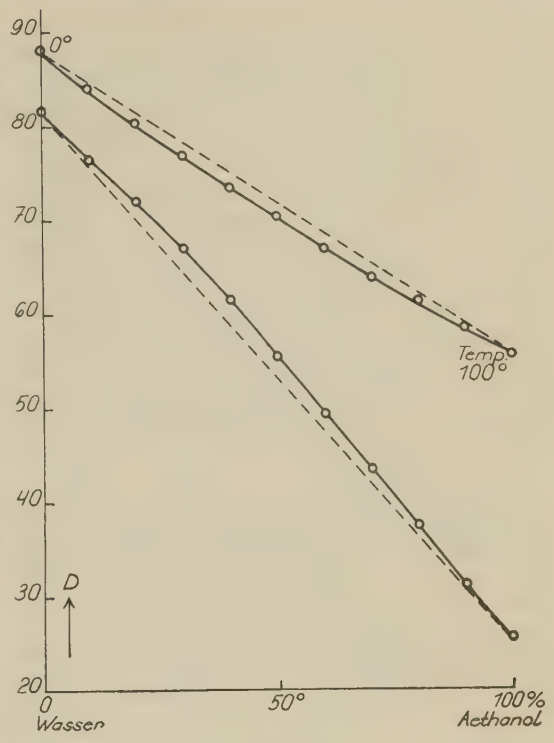


Fig. 1

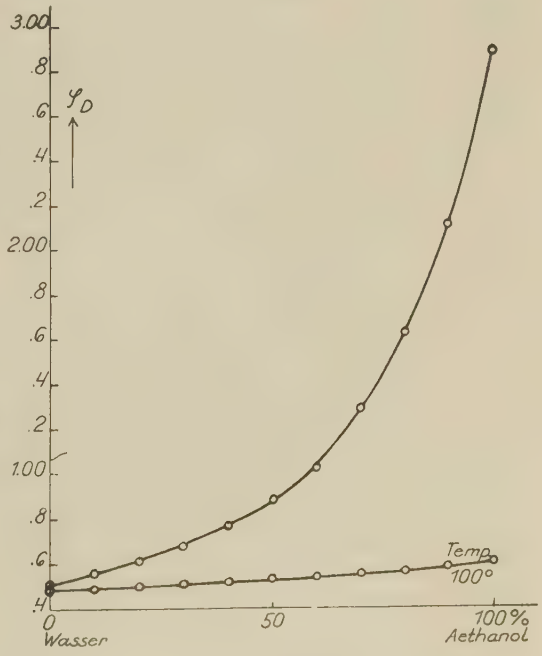


Fig. 2

Man erkennt, wie der Zusatz einer Flüssigkeit von kleinerer D gleichsinnig wirkt wie Erhöhung der Temperatur, nur im Falle des Äthanols unvergleichlich stärker. Nicht nur die Abnahme

von D, sondern besonders die Zunahme des Faktors φ_D ist im Falle des Äthanolzusatzes erheblich steiler und größer. Ein Zusatz von Äthanol bewirkt also nach der Theorie eine ganz analoge, nur viel stärkere Änderung in einem Elektrolyten wie Erhöhung der Temperatur, was ganz verständlich ist im Hinblick auf die viel stärkere Änderung von D bei Äthanolzusatz als bei Erhöhung der Temperatur. Die schwache Krümmung der D-Funktionen von Temperatur und Äthanolzusatz verläuft freilich im entgegengesetzten Sinne. Immerhin sind die Effekte so gleichartig, daß wir uns im folgenden unter Hinweis auf die eingehende Erörterung des Temperatureinflusses in einer vorangehenden Arbeit[2]) kürzer fassen können.

2. In Tabelle I ist nun an vierter Stelle die Variation von f^+ mit steigendem Äthanolzusatz gemäß Gleichung (4) berechnet, wobei von einem Wasserwert = 0,750 für f^+ ausgegangen wurde, wie dieser z. B. für die Flockung von As_2S_3-Solen typisch ist. Eine graphische Darstellung dieser Änderung gibt Fig. 3, in der wiederum zum Vergleich auch die entsprechende Änderung von f^+ mit steigender Temperatur eingetragen ist. Hier wird der quantitative Unterschied in der Stärke des Einflusses von Temperatur und Äthanolzusatz besonders schön herausgearbeitet. Während f^+ zwischen 0 und 100° nur zwischen 0,750 und 0,701 abnimmt, verläuft die Abnahme bei Äthanolzusatz zwischen 0,750 und 0,199.

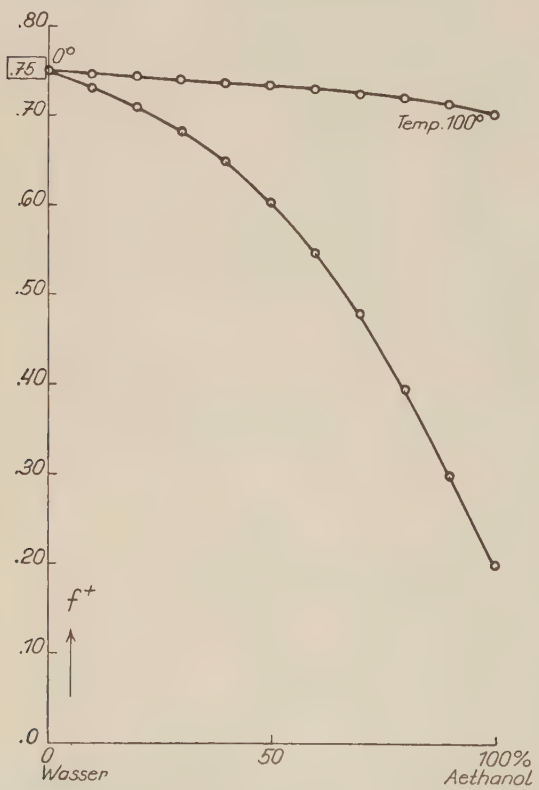


Fig. 3

[2]) Siehe voranstehendes Zitat.

Es ist von Wichtigkeit, daß die in Tabelle I gezeigte Abnahme von f^+ für Salze aller Wertigkeitstypen gleich ist, falls nur f^+ stets denselben Anfangswert, hier 0,750, besitzt. Auch das f^+ z. B. eines Salzes mit dreiwertigem Kation nimmt, falls es in rein wässerigem Dispersionsmittel den Wert 0,750 besitzt, bei Äthanolzusatz genau so ab, wie das $f^+ = 0{,}750$ eines (1—1)-wertigen Salzes. Bei Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes ist also die Variation von f_k^+ mit steigendem Äthanolzusatz gleich für Salze aller Wertigkeitsklassen[3]). Die Richtigkeit dieses Schlusses geht übrigens schon aus der Betrachtung von Gleichung (4) hervor, in der der eingeklammerte Ausdruck offenbar unabhängig ist von den Änderungen des Faktors φ_D.

Tabelle II. Variation von m_k bei $f^+ =$ konst. = 0,750.

c Proz.	1—1 m_k	2—1_2 m_k	3—1_3 m_k	τ_D
0	0,0623	$0{,}0_2130$	$0{,}0_3128$	1,000
10	0,0516	$0{,}0_21075$	$0{,}0_3106$	0,828
20	0,4031	$0{,}0_3899$	$0{,}0_4884$	0,690
30	0,0346	$0{,}0_3724$	$0{,}0_4711$	0,555
40	0,0270	$0{,}0_3564$	$0{,}0_4555$	0,433
50	0,0198	$0{,}0_3414$	$0{,}0_4408$	0,318
60	0,0144	$0{,}0_3300$	$0{,}0_4294$	0,230
70	$0{,}0_2958$	$0{,}0_3199$	$0{,}0_4196$	0,153
80	$0{,}0_2598$	$0{,}0_3125$	$0{,}0_4122$	0,096
90	$0{,}0_2356$	$0{,}0_474$	$0{,}0_573$	0,057
100	$0{,}0_2187$	$0{,}0_439$	$0{,}0_538$	0,030

Tabelle II zeigt nun die Variation der Molarität m_k bei verschiedenen Wertigkeitstypen der Elektrolyte unter Zusatz von Äthanol, f^+ beim reinen Hydrosol = 0,750 gesetzt. Wir vergleichen also die Änderung von m_k unter Äthanolzusatz bei gleich stark flockenden Anfangskonzentrationen verschiedenwertiger Elektrolyte, d. h. bei $f_k^+ = 1$. Wir setzen also für die Berechnung voraus, daß der I. A.-K.-Satz auch für die Elektrolytflockung in Äthanol—Wasser-Gemischen gilt, und prüfen die Konsequenzen dieser Voraussetzung. Fig. 4 gibt den Fall (1—1) graphisch wieder, zum Vergleich auch die entsprechende Temperaturkurve. Man sieht, wie die

[3]) Genau dasselbe gilt für den Einfluß der Temperatur, was in der zitierten früheren Arbeit dieser Reihe nicht ausdrücklich hervorgehoben wurde.

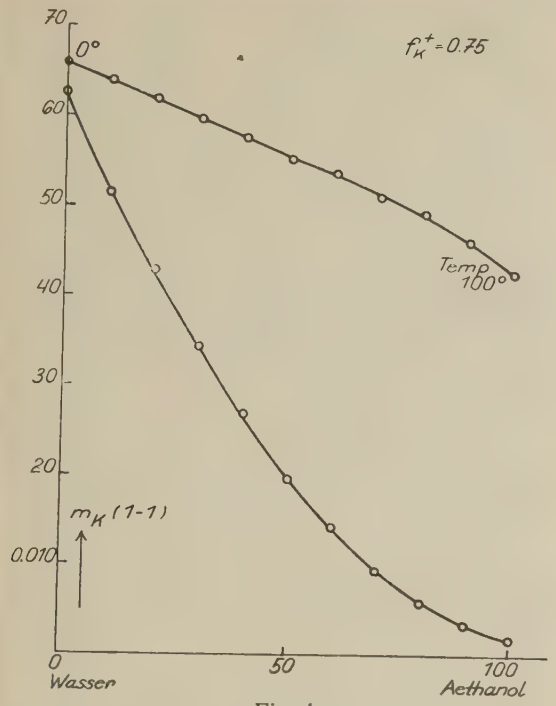


Fig. 4

Theorie eine ganz erhebliche Sensibilisierung der Flockung bei Äthanolzusatz voraussieht. Im Falle (1—1) sinken die Flockungsmolaritäten vom Wasserwert 0,0623 bis auf 0,00187 in reinem Äthanol—Sol. Die Temperaturkurve verläuft weniger stark gekrümmt; die m_k-Werte sinken von 0,0658 bei 0° nur bis auf 0,0431 bei 100°. Wichtig ist, daß aber auch bei Äthanolzusatz die relative Änderung der Flockungswerte unabhängig ist vom Wertigkeitstypus des Elektrolyten, gerade so wie bei der Temperatur. Man bilde z. B. die Quotienten der obersten und untersten m_k-Werte in den drei Wertigkeitsspalten. Wir können also auch hier wie im Falle des Temperatureinflusses einen allgemeinen Äthanolfaktor τ_D berechnen, wobei τ_D gegeben ist durch den Quotienten φ_w^2/φ_D^2 (φ_w = Koeffizient für Wasser, φ_D = Koeffizient für das Wasser—Äthanol-Gemisch). Um die Flockungsmolaritäten bei Äthanolzusatz zu erhalten, brauchen wir also gemäß der Theorie nur die m_k-Werte für das reine Hydrosol mit diesem Faktor τ_D zu multiplizieren. Und zwar gilt dieser Faktor bei beliebigen Wertigkeitstypen der Salze und bei beliebigen (schwach solvatisierten) Solen. Die letzte Spalte in Tabelle II zeigt die Variation dieses Faktors, der also im reinen Hydrosol den Wert = 1,00 hat, mit dem Äthanolgehalt. Fig. 5 zeigt diese Funktion graphisch. Zum Vergleich ist wieder die entsprechende Temperaturkurve mit eingezeichnet.

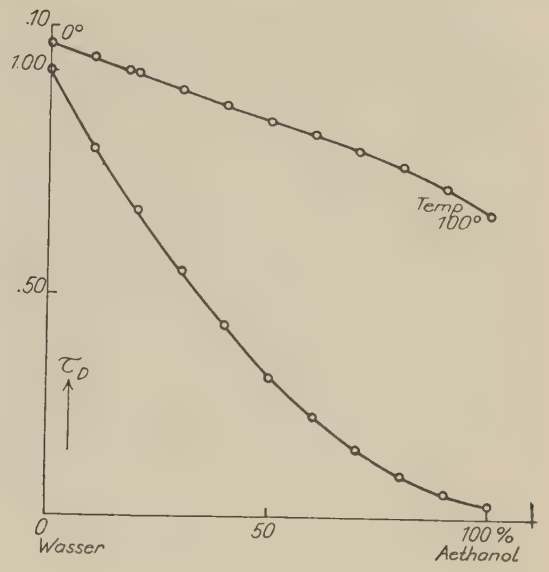


Fig. 5

3. Die Variation der D bei Zusatz von Äthanol ist nur als Beispiel für die Entwicklungen der Theorie gewählt worden. Je nach dem Werte der D des zugesetzten Lösungsmittels ist der Einfluß sinngemäß verschieden. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: Erniedrigung und Erhöhung der D durch den Zusatz. Bekanntlich hat Wasser eine besonders große D, und somit ist eine Sensibilisierung durch Zusätze anderer Flüssigkeiten theoretisch bei weitem der häufigste Fall. Die Stärke der Sensibilisierung muß nach der Theorie zunehmen mit der Herabsetzung der D durch den Zusatz. Methanol sollte also schwächer sensibilisieren als Äthanol; Butanol oder gar Propanol umgekehrt stärker als Äthanol (vgl. w. u. Tab. IV). Der andere Fall, eine Stabilisierung des Hydrosols durch einen Zusatz, kann möglicherweise realisiert werden bei starken Zusätzen von Formamid, das bekanntlich eine etwas höhere D als Wasser (ca. 84) besitzt, vorausgesetzt natürlich, daß das Formamid nicht irgendwie chemisch mit dem Sol reagiert. Bei Erhöhung der D des Lösungsmittels über den Wasserwert hinaus würde der Faktor φ_D mit steigendem Zusatz nicht zu-, sondern abnehmen, und τ_D umgekehrt zu- statt abnehmen.

Statt von einem Hydrosol kann man auch von einem Alkoholsol ausgehen, letzteres mit Wasser verdünnen, und dann, wie dies z. B. H. B. Weiser und Mack (siehe später) getan haben, die Flockungswerte bestimmen. Gemäß der Theorie sollten am reinen Alkoholsol die kleinsten, am reinen Hydrosol die größten Flokkungsmolaritäten beobachtet werden.

4. Zusammenfassend finden wir also, daß die Theorie, die im Aktivitätskoeffizienten des flokkenden Dispersionsmittels den ausschlaggebenden Faktor erblickt, bei Zusätzen von kleinerer D als derjenigen des Wassers eine Sensibilisierung bzw. eine Herabsetzung der m_k-Werte von Hydrosolen voraussieht, von ähnlicher Art wie bei Erhöhung der Temperatur, nur in quantitativ erheblich stärkerem Ausmaße. Es ist vielleicht von historischem Interesse, daß der ältere Verfasser schon vor fast 30 Jahren die Herabsetzung der D durch Alkoholzusätze für die Sensibilisierung von Hydrosolen verantwortlich gemacht hat, natürlich noch in ziemlich unbestimmter Form[4]). Dieser Erklärung haben sich in der Folge zahlreiche Fachgenossen (L. Cassuto, H. R. Kruyt, H. Freundlich, O. Meyerhoff, H. B. Weiser u. a.) ganz oder teilweise angeschlossen, wobei freilich der Schauplatz dieser D-Verringerung und ihrer Folgen (Zurückdrängung der Dissoziation, Vermehrung der elektrostatischen Anziehung usw.) in die diffuse Doppelschicht der Ionen verlegt wurde. Nach voranstehenden Ausführungen ist eine solche Lokalisierung von vornherein nicht nötig, da die A.-K.-Theorie auch schon im unentmischten Dispersionsmittel selbst eine Erhöhung der flockenden Kräfte durch solche Zusätze voraussieht. Daß bei Vorhandensein von Adsorption die Herabsetzung der D in der Doppelschicht besonders stark sein wird, und daß hierdurch die Wirkung auch kleiner Zusätze verständlich erscheint, steht natürlich nicht in Widerspruch zu der A.-K.-Theorie.

II. Prüfung der Theorie an den bisherigen experimentellen Ergebnissen.

5. Daß durch Zusätze von Nichtelektrolyten wie Alkoholen die Flockungswerte schwach solvatisierter Sole geändert, speziell herabgesetzt werden, ist lange bekannt, ebenso, daß manche suspensoide Hydrosole ähnlich wie viele lyophile Sole schon durch den Zusatz von Alkoholen, Azeton usw. geflockt werden. Beschränken wir uns auf typische schwach solvatisierte Sole, so können wir folgende Fälle unterscheiden:

I. Flockung durch alleinigen Zusatz von Nichtelektrolyten
   a) durch oberflächenaktive, stark adsorbierbare Nichtelektrolyte in kleinen Konzentrationen;
   b) durch nicht oberflächenaktive Nichtelektrolyte in größeren Konzentrationen.

II. Änderung — meist Sensibilisierung — der Elektrolytflockung
   a) durch oberflächenaktive, stark adsorbierbare Nichtelektrolyte in kleineren Konzentrationen;
   b) durch nicht oberflächenaktive Nichtelektrolyte in größeren Konzentrationen.

In allen vier Fällen sind nur im Dispersionsmittel gelöste Nichtelektrolyte vorausgesetzt. Die Erscheinungen der Flotation mit Flüssigkeiten, die im Dispersionsmittel nicht löslich sind, kommen hier nicht in Betracht.

Beispiele sind:

Ia. Flockung von As_2S_3-Sol mit äthanolischen Lösungen von Amylalkohol, P. Klein[5]); Teilchenvergröberung von Goldsol durch Strophanthin, P. Pietrowski[6]).

Ib. Flockung von elektrosynthetischem Ag-Hydrosol durch Zusatz von Propanol, Wo. Ostwald[7]); von Goldsol durch 60 Proz. Methanol, A. Iwanitzkaja[7a]).

IIa. Elektrolytflockung von Goldsol in Gegenwart von Äther, J. C. Blake[8]); von As_2S_3-Sol in Gegenwart von Isoamylalkohol, Phenol usw., H. R. Kruyt und C. F. van Duin[9]); von $Fe(OH)_3$-Sol und Kaolinsuspensionen in Gegenwart von Kampfer, Thymol, Urethanen usw., H. Freundlich und P. Rona[10]).

IIb) Elektrolytflockung von Kupferferrozyanid- und MnO_2-Sol in Gegenwart von Methanol, Äthanol, Propanol, Rohrzucker usw., K. C. Sen[11]); von $Fe(OH)_3$-Sol in Gegenwart von Äthanol, Y. Matsuno[12]); von Ag-, As_2S_3-, $Fe(OH)_3$-Sol in Gegenwart von Methanol, Äthanol, Propanol, Isobutanol, A. Janek und B. Jirgensons[13]); von hochgereinigtem $Fe(OH)_3$-Sol

---

[4]) Wo. Ostwald, Grundriß, 1. Aufl. (Dresden 1909), 471.

[5]) P. Klein, Kolloid-Z. **29**, 247 (1921).

[6]) P. Pietrowski, Biochem. Z. **98**, 92 (1919).

[7]) Wo. Ostwald, Grundriß, 1. Aufl. (Dresden 1909), 472; daselbst noch ältere Beobachtungen. — Auch elektrosynthetische CuO-Hydrosole werden nach neueren Beobachtungen von Herrn Kauffmann in unserem Laboratorium von Propanol ohne Elektrolytzusatz geflockt.

[7a]) A. Iwanitzkaja, Kolloid-Beih. **18**, 30 (1923).

[8]) J. C. Blake, Amer. J. of Sci. [4] **16**, 439 (1903).

[9]) H. R. Kruyt und C. F. van Duin, Kolloid-Beih. **5**, 269 (1913).

[10]) H. Freundlich und P. Rona, Biochem. Z. **81**, 87 (1917); Rona und György, ibid. **105**, 133 (1920).

[11]) K. C. Sen, Kolloid-Z. **38**, 310 (1925); J. physic. Chem. **29**, 517 (1925).

[12]) Y. Matsuno, Biochem. Z. **150**, 159 (1924).

[13]) A. Janek und B. Jirgensons, Kolloid-Z. **41**, 40 (1927).

in Gegenwart von Äthanol, C. H. Sorum[14]); von HgS-Propanolsolen bei sukzessivem Zusatz von H_2O, H. B. Weiser und G. L. Mack[15]) usw.[16]).

6. Fragt man, inwieweit die bisherigen experimentellen Ergebnisse den Forderungen der Theorie entsprechen, so wollen wir als den theoretisch einfachsten, gleichzeitig aber auch am besten quantitativ untersuchten Fall den letzten (IIb) zuerst besprechen. Es handelt sich also um die Änderung der m_k-Werte bei größeren Zusätzen nicht ausgesprochen kapillaraktiver Nichtelektrolyte wie der niederen Alkohole, Azeton usw. Bei diesen Zusätzen ist, kleine Solkonzentrationen vorausgesetzt, keine erhebliche Entmischung des Dispersionsmittels durch Adsorption zu erwarten. In Frage kommen insbesondere die Ergebnisse von A. Janek und B. Jirgensons, C. H. Sorum und H. B. Weiser und G. C. Mack.

Die Versuche von Janek-Jirgensons wurden so angestellt, daß konstante Konzentrationen von NaCl und $BaCl_2$ vorgelegt und dann die Flockungsgrade und Flockungszeiten bei verschiedenen Alkoholzusätzen festgestellt wurden. Diese Versuchsmethodik eignet sich nicht zur Prüfung voranstehender Theorie; sie ist aber auch für die Feststellung des Alkoholeinflusses an und für sich etwas gefährlich. Die Geschwindigkeit der Flockung wird bekanntlich wesentlich beeinflußt durch die Viskosität des Mediums. Nun zeigen aber Alkohol—Wasser-Gemische ein ausgesprochenes Maximum der Viskosität bei mittlerem Mischungsverhältnis, bei Äthanol—H_2O z. B. bei ca. 50 Proz. In diesem Gebiet muß also die Flockungsgeschwindigkeit aus Viskositätsgründen erheblich kleiner sein als z. B. in reinem Wasser und kann die aus anderen Gründen veränderten Flockungszeiten fälschen. Tatsächlich finden auch Janek und Jirgensons ziemlich verwickelte Verhältnisse: Bei kleinen Alkoholzusätzen und NaCl finden sie Sensibilisierung, bei mittleren Stabilisierung, bei noch höheren wieder Sensibilisierung. Bei $BaCl_2$ und As_2S_3 ist die stabilisierende Wirkung in mittleren Konzentrationen noch auffälliger. Immer sensibilisierend scheint Methanol zu wirken, das bekanntlich auch das kleinste absolute Viskositätsmaximum im Gemisch mit Wasser aufweist. Weiter ist zu berücksichtigen, daß nach Wannow[17]) zweiwertige Kationen viel feinere Koagulate ergeben als einwertige. Wie aus eigenen Versuchen hervorgeht (s. w. u.), kann man diesen Viskositätseinfluß nur ausschalten, wenn man sehr große Flockungszeiten (z. B. 24 bis 48 Stunden) heranzieht.

C. H. Sorum (loc. cit.) hat den Einfluß von Äthanol- und Azeton-Zusätzen auf den NaCl-Flockungswert von hochdialysierten $Fe(OH)_3$-Hydrosolen untersucht, allerdings auch schon nach 2 Stunden Flockungszeit. Immerhin eignen sich diese Messungen gut zur Prüfung voranstehender Theorie. Die Prüfung erfolgt am einfachsten durch Berechnung der $_Df_k^-$-Werte, also

Tabelle III. Versuche von C. H. Sorum.

Proz. Äthanol	D	φ_D	m_kNaCl	$_Df_k^-$
	Sol IIIa: 2,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,022	**0,84**
10,2	74,5	0,561	0,016	**0,85**
20,4	68,7	0,632	0,012	**0,85**
43,1	54,0	0,909	0,008	**0,83**
54,9	47,4	1,102	0,007	**0,81**
	Sol IIIb: 4,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,014	**0,87**
10	74,6	0,562	0,011	**0,87**
20	68,9	0,623	0,010	**0,87**
40	56,1	0,857	0,008	**0,84**
45	53,0	0,935	0,007	**0,835**
	Sol IIIc: 8,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,014	**0,87**
10	74,6	0,562	0,008	**0,88**
20	68,9	0,623	0,007	**0,89**
40	56,1	0,857	0,007	**0,85**
45	53,0	0,935	0,006	**0,85**

Proz. Azeton	D*)	φ_D	m_k	$_Df_k^-$
	Sol III A: 2,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,026	**0,83**
10	75,9	0,567	0,024	**0,82**
20	69,6	0,645	0,024	**0,80**
30	63,5	0,737	0,022	**0,78**
40	57,7	0,855	0,020	**0,76**
	Sol III B: 2,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,028	**0,825**
10	75,9	0,567	0,026	**0,82**
20	69,6	0,645	0,024	**0,80**
30	63,5	0,737	0,020	**0,79**
40	57,7	0,855	0,018	**0,77**

*) Interpoliert nach Messungen von Dr. W. Moll in unserem Institut.

[14]) C. H. Sorum, Kolloid-Z. **58**, 314 (1931).

[15]) H. B. Weiser und G. L. Mack, J. physic. Chem. **28**, 1254 (1924).

[16]) Weitere Arbeiten indischer Forscher über Sensibilisierung durch Elektrolyte und besonders auch über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit: J. N. Mukherjee, B. N. Ghosh, S. G. Chaudhury, N. P. Chatterjee, A. Ganguli usw. vgl. J. Indian. chem. Soc. **2**, 296 (1925); **3**, 349 (1926); **4**, 493 (1927); **5**, 707 (1928); daselbst weitere Literatur; J. physic. Chem. **32**, 1231, 1872 (1928); **33**, 244 (1929); die neueste Literaturzusammenstellung bei J. N. Mukherjee, Kolloid-Beih. **43**, 417 (1936).

[17]) H. Wannow, Kolloid-Z. **77**, 46 (1936).

der Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung des D-Einflusses [siehe Gleichung (4)]. Ist die Theorie richtig bzw. auf diese Fälle anwendbar, so sollte $_Df_k^-$ trotz Variation des Zusatzes und Variation von m_k infolge dieses Zusatzes eine Konstante ergeben. Tabelle III zeigt diese Berechnungen.

Bedenkt man, daß die m_k-Werte nur mit zwei bzw. einer Dezimalstelle angegeben sind, und daß auch Sorum sich nur mit zwei Stunden Flokkungszeit begnügt hat, so ist zunächst bei den Äthanolversuchen die Konstanz der $_Df_k^-$-Werte ausgezeichnet. Der kleine abnehmende Gang bei den höheren Alkoholkonzentrationen bedeutet, daß hier etwas größere Flockungsmolaritäten erforderlich waren als der Theorie bzw. dem I. A.-K.-Satz entsprechen würden. Diese Abweichung ist aber zu erwarten und in Übereinstimmung mit der Erklärung, daß die höheren Viskositäten dieser Dispersionsmittel die Flokkungszeit verlängern, oder umgekehrt, daß zur Flockung in gleicher Zeit hier etwas größere Salzkonzentrationen angewandt werden müssen.

Etwas stärker ist dieser Gang der $_Df_k^-$-Werte bei Azetonzusätzen. Immerhin macht er auch hier maximal nicht mehr als 8—9 Proz. des Anfangswertes aus.

Nach der umgekehrten Versuchsanordnung — Zusatz von H_2O zu HgS-Propanol-Solen — arbeiteten Weiser und Mack. Auch hier wurde die Flockung schon nach zwei Stunden mit darauffolgendem Zentrifugieren bestimmt. Die Konzentration der Sole betrug ca. 1 g/L. Tabelle IV gibt die zwei wichtigsten Versuchsreihen und ihre Berechnungen.

Tabelle IV. HgS-Propanol-Sole von Weiser—Mack.

Proz. H_2O	D*)	Proz. H_2O	D	$\varphi_D \cdot z_+^2$	m_k	$_Df_k^+$
0	22,0	**LiCl**				
5	23,25	0	22,0	3,50	0,0033	**0,63**
10	24,5	5	23,25	3,25	0,0037	**0,63**
15	27,1	15	27,1	2,56	0,0043	**0,68**
20	29,8	22	30,3	2,11	0,0064	**0,68**
25	32,4	25	32,4	1,96	0,0092	**0,65**
30	35,5					
35	38,5	**$CaCl_2$**		$\varphi_D \cdot z_+^2$		
40	41,5					
45	45,0	0	22,0	24,3	$0,0_544$	**0,89**
		5	23,25	22,5	$0,0_570$	**0,87**
		10	24,5	20,6	$0,0_4119$	**0,85**
		15	27,1	17,75	$0,0_419$	**0,84**
		20	29,8	15,3	$0,0_431$	**0,82**
		25	32,4	13,6	$0,0_452$	**0,80**
		30	35,5	11,85	$0,0_482$	**0,78**
		35	38,5	10,9	$0,0_313$	**0,75**
		40	41,5	9,35	$0,0_3235$	**0,74**
		45	45,0	8,28	$0,0_3335$	**0,71**

*) Nach eigenen Messungen.

Man findet beim LiCl eine sehr gute Konstanz von $_Df_k^+$. Dagegen zeigt sich beim $CaCl_2$ ein ausgesprochener Gang mit steigender Alkoholkonzentration, nämlich eine stetige Abnahme von $_Df_k^+$. Dieser Gang würde also einer stetigen Zunahme der experimentellen, zur Flockung erforderlichen Molaritäten über das vom I. A.-K.-Satz geforderte Maß entsprechen. Anders ausgedrückt: Die m_k-Werte in Tabelle IV nehmen noch schneller zu mit dem Wassergehalt, als es der I. A.-K.-Satz verlangt. In der Tat ist die Variation von m_k auffällig groß. Sie erstreckt sich von $0,0_544$ bis auf $0,0_334$, also über fast zwei Dezimalen hinweg.

Es erhebt sich die Frage, warum dieser Gang besonders bei $CaCl_2$ auftritt, nicht oder doch viel weniger bei LiCl oder NaCl. Zum Teil liegt dies daran, daß bei dem $CaCl_2$-Versuch in Tabelle IV die Propanolzusätze bis zu 45 Proz., beim LiCl aber nur bis zu 25 Proz. getrieben wurden. Nur beim $CaCl_2$ wurde m. a. W. das Gebiet des Viskositätsmaximums annähernd beschritten. Der zunehmende Abfall des $_Df_k^+$-Wertes gerade bei den höheren Propanolzusätzen zeigt deutlich den Einfluß der schnelleren Viskositätszunahme gerade in diesem Gebiete. Indessen fanden auch Janek und Jirgensons bei gleichen Alkoholzusätzen eine stärkere „stabilisierende Wirkung" bei zweiwertigen Kationen als bei einwertigen. Wie schon oben angedeutet, scheint dieser Befund im Zusammenhang zu stehen mit der von H. Wannow (loc. cit.) gefundenen Erscheinung, daß die Koagulate z. B. von As_2S_3-Solen bei zwei- (und drei-) wertigen Kationen viel feiner dispers anfallen als bei einwertigen. Gilt dies auch für äthanolhaltige Sole, so kann man bei den höherwertigen Ionen auch einen größeren Einfluß der Viskositätserhöhung auf die Ausbildung größerer, d. h. sedimentierender oder zentrifugierbarer Aggregate erwarten als bei den schneller flockenden einwertigen Ionen, und die Zunahme der m_k-Werte über das theoretisch geforderte Maß hinaus wäre damit verständlich.

Weiser und Mack geben auch einige Zahlen über die Herabsetzung der m_k-Werte bei HgS-Hydrosol durch kleinere Zusätze von Propanol, desgleichen bei Propanol-Solen durch Zusätze von Isoamyl-Alkohol. Der Sinn dieser Änderungen enspricht durchaus der Theorie; für eine Berechnung ist die Zahl der Werte zu klein.

Zusammenfassend kann man voranstehende Berechnungen wohl als eine grundsätzliche Bestätigung der Theorie ansehen, und demzufolge einen weiteren (VI.) A.-K.-Satz aufstellen:

Bei Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels durch Zusätze nicht oder schwach adsorbierbarer Nichtelektrolyte und bei rechnerischer Berücksichtigung dieser Änderungen entsprechend den Forderungen der Debye-Hückel'schen Aktivitätstheorie, gilt der I. A.-K.-Satz auch für die Flockung von schwach solvatisierten Solen in Elektrolyt—Nichtelektrolyt-Gemischen.

7. Unter den anderen oben genannten Fällen von Einwirkungen von Zusätzen von Nichtelektrolyten erscheint zunächst Fall Ib einer theoretischen Behandlung von dem vorliegenden Gesichtspunkte aus zugänglich. Wie der ältere Verfasser vor sehr langer Zeit (1904) beobachtet hat, wird Bredig'sches Silberhydrosol durch größere Zusätze von Propanol ausgeflockt. Ein Elektrolytzusatz von außen erfolgt dabei nicht. Die Erscheinung ist also ähnlich der spontanen Ausflockung solcher Sole bei höherer Temperatur. Es liegt nahe, auch eine gleichartige Erklärung hier heranzuziehen. Die spontane Flockung beim Erhitzen wurde darauf zurückgeführt[18]), daß bei höherer Temperatur die soleignen Elektrolyte teilweise aus der Doppelschicht abdissoziiert werden und in das Dispersionsmittel gelangen, hier aber durch die Verringerung ihres A.-K. infolge Temperaturerhöhung und durch die entsprechende Vergrößerung ihrer interionalen Anziehung koagulationsaktiver werden. Es sei daran erinnert, daß eine Verringerung des A.-K. gleichbedeutend ist mit einer Steigerung der Elektrolytkonzentration. In analoger Weise kann der Flockungseffekt z. B. des Propanols ohne Zusatz von Elektrolyten als eine Verdrängung der soleigenen, stabilisierenden Elektrolyte aus der Doppelschicht aufgefaßt werden, gleichzeitig aber als eine Verringerung des A.-K. dieser Elektrolyte im Disperisonsmittel, und damit als eine Vermehrung ihrer Flockungsaktivität. Der letztere Effekt ist bei solchen Zusätzen viel leichter und in erheblich größerem Ausmaße zu erreichen als bei Erhitzung z. B. auf 100°. Ferner sei daran erinnert, daß diese solbildenden Elektrolyte gemäß den Resultaten der Pauli'schen Schule meist hochwertige und komplexe Ionen besitzen, so daß die angenommenen Konzentrationsänderungen sich in einem äußerst kleinen absoluten Konzentrationsgebiete abspielen können.

8. Die zwei Fälle, in denen oberflächenaktive und damit stark adsorbierbare Nichtelektrolyte eine Sensibilisierung hervorrufen, sind am schwierigsten von der neuen Theorie quantitativ zu erfassen. Denn als unumgängliche Voraussetzung für jede Berechnung erscheint zunächst die quantitative Feststellung des Verteilungsverhältnisses solcher Zusätze zwischen Teilchenoberfläche (bzw. Doppelschicht) und Dispersionsmittel. Diese quantitative Vorarbeit ist keineswegs immer leicht durchführbar bei den hier vorkommenden geringen Konzentrationen des Zusatzes und bei der geringen Adsorbensmenge, so daß gelegentlich die Tatsache der Adsorption hier nicht einmal qualitativ nachgewiesen werden kann[19]). Auch hier erweist sich die Adsorption als eine akzessorische, den Grundvorgang störende, aber natürlich gerade darum für eine quantitative Erfassung der Vorgänge notwendig zu beachtende Nebenerscheinung. Das theoretische Problem käme darauf hinaus, die Elektrolytstabilität von Solen zu untersuchen, deren disperser Anteil kontinuierlich durch den adsorbierten Zusatz in seiner Zusammensetzung geändert wird. Daß diese adsorbierten Zusätze nicht etwa in allen Konzentrationen das elektrokinetische Potential der Teilchen verringern und auf diese einfache Weise sensibilisieren, ist besonders von J. N. Mukherjee (loc. cit.) und seiner Schule eingehend gezeigt worden.

Von H. B. Weiser, loc. cit., und anderen Forschern ist ferner hervorgehoben worden, daß die Adsorption von Ionen selbst durch Alkohole usw. beeinflußt wird, indem manche Ionen stärker, andere schwächer in Gegenwart von solchen Zusätzen adsorbiert werden. Kommt diese Wirkung der Zusätze noch hinzu, so werden die Vorgänge so verwickelt, daß man sich nicht wundern kann, wenn z. B. H. R. Kruyt und van Duin, loc. cit., bei Zusätzen von Isoamylalkohol folgende Ergebnisse erhielten:

Bei As_2S_3-Solen bewirkt ein Zusatz eine Erniedrigung des m_k gegenüber ein- und dreiwertigen Ionen, eine Erhöhung gegenüber zwei- und vierwertigen Ionen.

Bei $Fe(OH)_3$-Solen erniedrigt Isoamylalkohol m_k sowohl bei einwertigem wie bei zweiwertigem Ion.

Bei Au-Solen erhöht Isoamylalkohol das m_k von ein- und dreiwertigen Kationen, erniedrigt aber das m_k von zweiwertigen Kationen.

Auch K. C. Sen (loc. cit.) findet bei MnO_2-Sol und sehr kleinen Konzentrationen von Äthanol Sensibilisierung gegenüber $CuSO_4$, aber Stabilisierung gegenüber $AgNO_3$, wobei man allerdings

[18]) Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).

[19]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie II (Leipzig 1932), 184; daselbst Literatur über diesen Punkt.

die Frage stellt, warum der Fachgenosse ausgerechnet Schwermetallsalze zur Flockung benutzte.

Solange diese Verhältnisse nicht experimentell klarer analysiert sind, ist es nicht möglich zu versuchen, die A.-K.-Theorie auf sie anzuwenden. Zum Teil wird diese unverständliche Spezifität auch wohl nur vorgetäuscht sein durch die Anwendung unrationeller Methoden zur Bestimmung der Flockung. Die Mannigfaltigkeit der Resultate erinnert in der Tat an diejenigen beim Einfluß der Temperatur auf die Flockungswerte[20]).

III. Eigene Messungen.

9. Trotzdem die Berechnung der Zahlen von Sorum und Weiser-Mack die Anwendbarkeit der A.-K.-Theorie auch auf den Fall nichtoberflächenaktiver Zusätze gezeigt hat, erschien es wünschenswert, durch eigene Versuche diese neue Anwendung der A.-K.-Theorie möglichst noch weiter zu erhärten. Es lag auch nahe, die experimentellen Erfahrungen, die wir bei der Prüfung des Temperaturfaktors gemacht hatten[21]), für die Prüfung der analogen Funktion von Nichtelektrolytzusätzen anzuwenden.

Es wurde mit Äthanol und wieder mit As_2S_3-Solen gearbeitet, die in gleicher Weise wie bei den Temperaturversuchen hergestellt wurden. Sol A enthielt einen Überschuß von As_2O_3. Seine Konzentration betrug nur 1 g/L. Diese Verdünnung war absichtlich gewählt worden, um zunächst das Sol in bezug auf die Konzentration vergleichbar zu machen mit den gleich zu beschreibenden Äthanolsolen. Ein weiterer Grund, hier mit größeren Verdünnungen zu arbeiten, wird aus dem folgenden Abschnitt hervorgehen. Sol B wurde mit einem kleinen H_2S-Überschuß hergestellt, und zwar durch Verdünnen eines Sols mit der Ausgangskonzentration von 25 g/L. auf 6,32 g/L. Es wurden aber auch Äthanolsole hergestellt, und der Einfluß von Wasserzusätzen auf diese Sole untersucht.

Die Herstellung der Äthanolsole[22]) erfolgte ganz ähnlich wie die der Hydrosole, allerdings mit folgenden Besonderheiten: Um genügend As_2O_3 in Lösung zu bekommen, wurde glasiges fein gepulvertes As_2O_3 mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler 3—4 Stunden lang gekocht. Die Löslichkeit des benutzten As_2O_3 betrug weder in absolutem noch in 96proz. Äthanol mehr als 3 g/L. In die äthanolischen As_2O_3-Lösungen wurde ein Gemisch von H_2S und N_2 eingeleitet und von überschüssigem As_2O_3 und ausgeflocktem As_2S_3 filtriert. Die Sole unterschieden sich, je nachdem ob sie mit H_2S allein oder mit einem Gemisch von H_2S und N_2 hergestellt wurden. Das mit dem Gasgemisch erzeugte Sol A (3,41 g/L.) war rötlicher gefärbt, labiler und flockte bei einem hohen A.-K. (ca. 0,8). Demgegenüber war das mit verdünntem H_2S hergestellte Sol B gelber gefärbt, trüber aber stabiler; ($f_k = 0{,}69$). Seine Konzentration betrug ebenfalls $\sim 3{,}4$ g/L.

Bekanntlich stimmt der erste A.-K.-Satz um so besser, je konzentrierter die Sole sind, und es hätte nahe gelegen, auch bei vorliegenden Versuchen mit möglichst konzentrierten Solen zu arbeiten. Freilich ist inzwischen von Wannow und Hoffmann[23]) gezeigt worden (und eigene Versuche von H. Kokkoros sprechen ebenfalls dafür), daß es auch superoptimale Solkonzentrationen geben kann, bei denen die Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes wieder etwas schlechter wird. Der Hauptgrund aber dafür, daß in vorliegender Arbeit mit verdünnten Solen gearbeitet wurde, liegt in Beobachtungen über die Störung der Flockungsbedingungen durch eine adsorptive Bindung des Äthanols am As_2S_3, wenn Wasser—Äthanol-Gemische als Dispersionsmittel angewandt werden. Je konzentrierter das Sol ist, um so mehr fällt diese adsorptive Entmischung des Dispersionsmittels ins Gewicht.

Wir wurden auf diesen störenden Einfluß zu großer Solkonzentrationen aufmerksam, als wir unsere ersten Vorversuche mit sehr konzentrierten Hydrosolen anstellten. Wir fanden z. B. bei Zusatz von ca. 50 Proz. Äthanol zu einem konzentrierten Sol keineswegs die theoretisch geforderte Herabsetzung von m_k, sondern praktisch den gleichen Wert. Bei einem Zusatz von 10 Proz. Äthanol zu einem Sol von 25 g/L. ergaben sich z. B. folgende m_k-Werte: NaCl: 0,0549, $MgCl_2$: 0,00112, $LaCl_3$: 0,000248; während das äthanolfreie Hydrosol die Werte zeigte: NaCl : 0,507, $MgCl_2$: 0,000112, $LaCl_3$: 0,000248. Man sieht, daß die Forderung der Theorie durch diese Versuche mit konzentrierten Solen keineswegs erfüllt wird; die m_k-Werte sind bei Äthanolzusatz meist größer, statt kleiner, als bei reinem Hydrosol. Daß dieser negative Befund der Vorversuche tatsächlich nur an den zu hohen Solkonzentrationen und an der entsprechend starken adsorptiven Verdünnung des Dispersionsmittels liegt, wird aus den folgenden Versuchen überzeugend hervorgehen.

10. Auf Grund zahlreicher Vorversuche wurde die Flockung erst 48 Stunden nach der Mischung bestimmt. Es ergab sich nämlich, daß

[20]) Vgl. Kolloid-Z. **79**, 299ff. (1937).
[21]) Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).
[22]) Soweit uns bekannt, sind As_2S_3-Äthanolsole in der Literatur noch nicht beschrieben worden.
[23]) Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).

in den Konzentrations-Flockungsreihen, wie sie in üblicher Weise angestellt wurden, unveränderliche Endzustände nicht bei allen drei Salzen zu gleicher Zeit eintraten. Beim $MgCl_2$ war in der Regel schon nach 24 Stunden der Endzustand erreicht, bei NaCl aber erst in ca. 48 Stunden oder noch später. Weitere, zunächst unverständliche Unregelmäßigkeiten führten schließlich zu der Feststellung einer bemerkenswerten, anscheinend noch nicht beschriebenen Verzögerungserscheinung bei diesen Flockungen.

Es ergab sich, daß Sole, besonders solche mit NaCl-Zusätzen (in geringerem Maße auch beim $LaCl_3$, niemals dagegen beim $MgCl_2$) nach bestimmten Zeiten keine Flockenbildung zeigten, wenn sie in Ruhe belassen wurden, dagegen sofort flockten, wenn sie geschüttelt oder aber durch Papier- oder Glasfilter filtriert wurden. Es gibt mit anderen Worten auch in Sol—Elektrolyt-Gemischen Zustände ähnlicher Art, wie sie bei der Übersättigung oder Unterkühlung gewöhnlicher Lösungen auftreten, Zustände, die durch mechanische Behandlung aufgehoben werden können. Bekanntlich sind auch Impfwirkungen bei der Flockung beschrieben worden. Es ist möglich, daß auch andere Forscher ähnliche Beobachtungen gemacht haben, nur scheinen zahlenmäßige Belege für diesen Effekt noch nicht publiziert worden zu sein. Tabelle V bringt einige Beispiele.

Tabelle V. Überschreitungserscheinungen bei der Flockung von äthanolhaltigen As_2S_3-Hydrosolen.

A. 1 g/L.

	0	10	20	30	40	46	50% Äthanol
	m_k =	m_k =	m_k =	m_k =	m_k =	m_k =	m_k
NaCl	I: 0,0460	0,0338	0,0320	0,02535.	**0,0228**	**0,0290** (46,6 Proz.)	—
	II: 0,0460	0,0338	0,0320	0,02535	**0,0192**	**0,0170**	—
$MgCl_2$	I: $0,0_375$	$0,0_350$	$0,0_350$	$0,0_345$	$0,0_3325$	—	$0,0_3250$
	II: $0,0_375$	$0,0_350$	$0,0_350$	$0,0_345$	$0,0_3325$	— (46,9 Proz.)	$0,0_3250$
$LaCl_3$	I: $0,0_450$	$0,0_440$	$0,0_433$	$0,0_4375$	**$0,0_4375$**	**$0,0_4375$** (46,9 Proz.)	—
	II: $0,0_450$	$0,0_440$	$0,0_433$	$0,0_4310$	**$0,0_4310$**	**$0,0_4310$**	—

B. 6,32 g/L.

	0	10	20	30	40	50	56	58% Äthanol
NaCl	I: 0,0608	0,0517	0,0419	**0,0385**	**0,0314**	**0,0246**	0,0203	—
	II: 0,0608	0,0517	0,0419	**0,0321**	**0,0263**	**0,0220**	0,0203	—
$MgCl_2$	I: $0,0_390$	$0,0_374$	$0,0_362$	$0,0_350$	$0,0_339$	$0,0_328$	—	$0,0_322$
	II: $0,0_390$	$0,0_374$	$0,0_362$	$0,0_350$	$0,0_339$	$0,0_328$	— (57,32 Proz.)	$0,0_322$
$LaCl_3$	I: $0,0_490$	$0,0_476$	$0,0_462$	$0,0_462$	**$0,0_456$**	$0,0_456$	**$0,0_448$** (57,35 Proz.)	—
	II: $0,0_490$	$0,0_476$	$0,0_462$	$0,0_462$	**$0,0_450$**	**$0,0_446$**	**$0,0_436$**	—

In der Tabelle V sind einige Meßresultate wiedergegeben, die wir erhielten, als uns die erwähnte Überschreitungserscheinung noch nicht bekannt war. Unter I stehen die ersten, ohne Rücksicht hierauf erhaltenen m_k-Werte. Unter II finden sich die Resultate, die erhalten wurden, nachdem alle Sol—Salz-Gemische nach 24 Stunden einmal durch Papierfilter hindurchgeschickt worden waren. Die fettgedruckten Zahlen zeigen die erheblichen Differenzen, die auftreten können, wenn man diese mechanische Auslösung des Flockungsprozesses durch Filtrieren nicht vornimmt. Man findet besonders beim NaCl, weniger beim $LaCl_3$, gar nicht aber beim $MgCl_2$, daß ohne diese mechanische Vorbehandlung die m_k-Werte wesentlich größer sind.

Natürlich lag der Verdacht nahe, daß Aschebestandteile des Filtrierpapiers in Lösung gehen, und die Flockungswerte entstellen. Daß dieser Verdacht unbegründet ist, ergibt sich daraus, daß nicht nur Filtrieren durch Schott'sche Glasfritten zu quantitativ gleichen Resultaten führte, sondern insbesondere auch einfaches Schütteln der Versuchsröhrchen.

Wohl aber ist das Auftreten dieser Koagulationsverzögerung augenscheinlich verknüpft mit der bekannten Viskositätserhöhung in Äthanol—Wasser-Gemischen mittlerer Konzentrationen. Die Tabelle V zeigt, daß unterhalb 20—30 Proz. Äthanol diese Verzögerungserscheinung nicht auftritt, besonders stark dagegen bei 40—50 Proz., also im Viskositätsmaximum. Bei dem konzen-

trierteren Sol (B in Tabelle V) sieht man bei Überschreitung des Viskositätsmaximums, also z. B. bei 56 Proz., die Differenz auch tatsächlich wieder verschwinden. Freilich darf man nicht umgekehrt schließen, daß die Viskositätserhöhung allein für die Verzögerung verantwortlich ist, wie das Ausbleiben des Effektes beim $MgCl_2$ anzeigt.

11. Die Untersuchung der Elektrolytflockung in Wasser—Äthanol-Gemischen wird methodisch etwas verwickelt durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze. Die Löslichkeiten der drei benutzten Salze in absolutem Äthanol betragen beim NaCl 1,94 g/100 g Lösung, beim $MgCl_2$ 5,3 g/100 g Lösung, während für $LaCl_3$ keine Löslichkeitszahlen gefunden werden konnten. Die Löslichkeit besonders des einwertigen Salzes ist zu klein, um die notwendigen Verdünnungen einfach durch Verdünnen der alkoholischen Salzlösungen vornehmen zu können.

Die Mischungen wurden daher auf folgende Weise hergestellt: In der einen Versuchsreihe wurde das Hydrosol A mit 1 g/L. As_2S_3 mit einem Gemisch Wasser + Äthanol + Elektrolyt auf das doppelte verdünnt. Wir gelangten auf diese Weise bis zu einer Äthanol-Konzentration von ca. 50 Proz. Wegen der erwähnten Löslichkeitsverhältnisse war diese höchste Alkoholkonzentration beim NaCl nur bis 46,6 Proz., beim $LaCl_3$ nur bis 47,6 Proz. herstellbar.

Das Sol B mit ursprünglich 6,32 g/L. wurde auf das 2,5fache verdünnt, wodurch sich der erreichbare Endgehalt an Äthanol der Mischungen etwas höher hinauftreiben ließ. Wir gelangten hier beim NaCl bis zu 56 Proz., beim $LaCl_3$ bis zu 57,4 Proz. Äthanol.

Im einzelnen wurde die Mischung so vorgenommen, daß zu dem Hydrosol zuerst die berechnete Menge Äthanol und zuletzt eine berechnete Salzmenge zugegeben und dann das Ganze gut umgeschüttelt wurde.

Der Flockungspunkt wurde wieder nach dem Filtrationsverfahren bestimmt, entsprechend den Versuchen über den Einfluß der Temperatur bei der Flockung. Es wurden stets Doppelbestimmungen gemacht, die in der Regel fast quantitativ übereinstimmten.

12. Die wichtigsten Resultate dieser Messungen sind in den Tabellen VI und VII zusammengefaßt. Eine graphische Darstellung geben die Fig. 6, 7 und 8, die wir zunächst betrachten.

Tabelle VI. Einfluß von Äthanol auf die Flockung von As_2S_3-Hydrosol; Sol A: 0,50 g/L. Endkonzentration.

Proz.	NaCl		$MgCl_2$		$LaCl_3$	
	m_k	$Df k^+$	m_k	$Df k^+$	m_k	$Df k^+$
0	0,046	**0,779**	$0,0_375$	**0,802**	$0,0_450$	**0,836**
10	0,038	**0,791**	$0,0_350$	**0,820**	$0,0_440$	**0,837**
20	0,032	**0,779**	$0,0_350$	**0,805**	$0,0_433$	**0,838**
30	0,0254	**0,780**	$0,0_345$	**0,795**	$0,0_431$	**0,826**
40	0,0192	**0,783**	$0,0_3325$	**0,802**	$(0,0_431)$	(0,801)
46,6	0,017	**0,777**	—	—	—	—
47,6	—	—	—	—	$(0,0_431)$	(0,786)
50	—	—	—	**0,798**	—	—
Sol B: 2,53 g/L. Endkonzentration.						
0	0,0608	**0,751**	$0,0_390$	**0,785**	$0,0_490$	**0,784**
10	0,0517	**0,748**	$0,0_374$	**0,786**	$0,0_476$	**0,786**
20	0,0419	**0,751**	$0,0_362$	**0,786**	$0,0_462$	**0,785**
30	0,0321	**0,756**	$0,0_350$	**0,785**	$(0,0_462)$	(0,763)
40	0,0263	**0,751**	$0,0_339$	**0,785**	$(0,0_450)$	(0,755)
50	0,0220	**0,736**	$0,0_328$	**0,787**	$(0,0_446)$	(0,733)
56	0,0203	**0,738**	—	—	—	—
57,38	—	—	$0,0_322$	**0,786**	—	—
58	—	—	—	—	$(0,0_436)$	(0,737)

Tabelle VII. Einfluß von H_2O auf As_2S_3-Äthanolsol; 1,7 g/L. Endkonzentration.

Proz.	NaCl		$MgCl_2$		$LaCl_3$	
	m_k	$Df k^+$	m_k	$Df k^+$	m_k	$Df k^+$
96	0,0045	**0,796**	$0,0_425$	**0,813**	$(0,0_414)$	(0,610)
86,4	0,0025	**0,803**	$0,0_4375$	**0,806**	$(0,0_412)$	(0,720)
76,8	0,0045	**0,795**	$0,0_475$	**0,814**	$0,0_59$	**0,797**
67,2	0,0060	**0,806**	$0,0_3125$	**0,806**	$0,0_417$	**0,808**
57,6	0,0090	**0,802**	$0,0_3163$	**0,813**	$0,0_417$	**0,809**
48,0	0,0115	**0,794**	$0,0_3250$	**0,802**	$0,0_423$	**0,808**

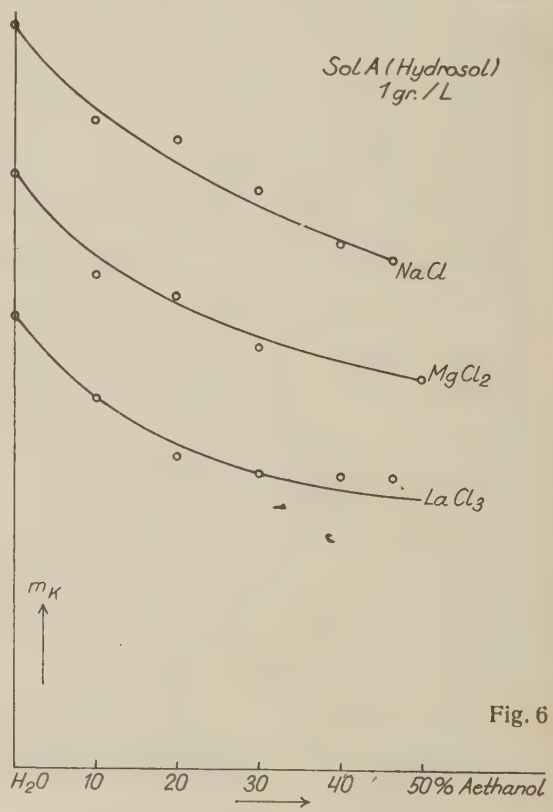


Fig. 6

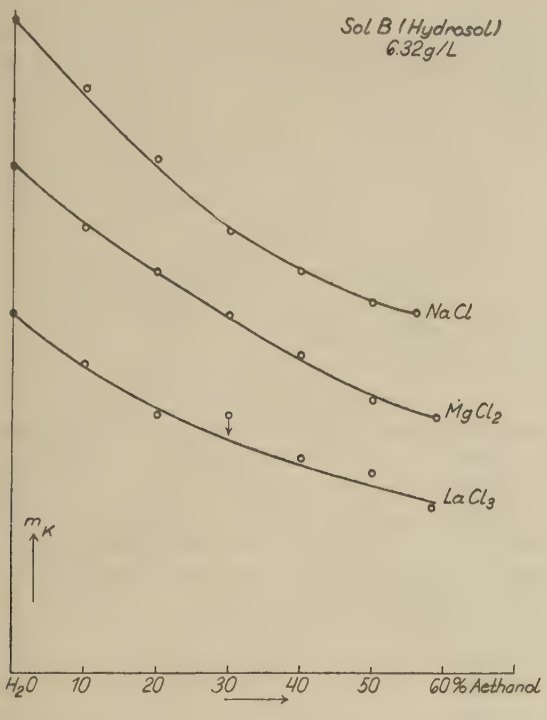


Fig. 7

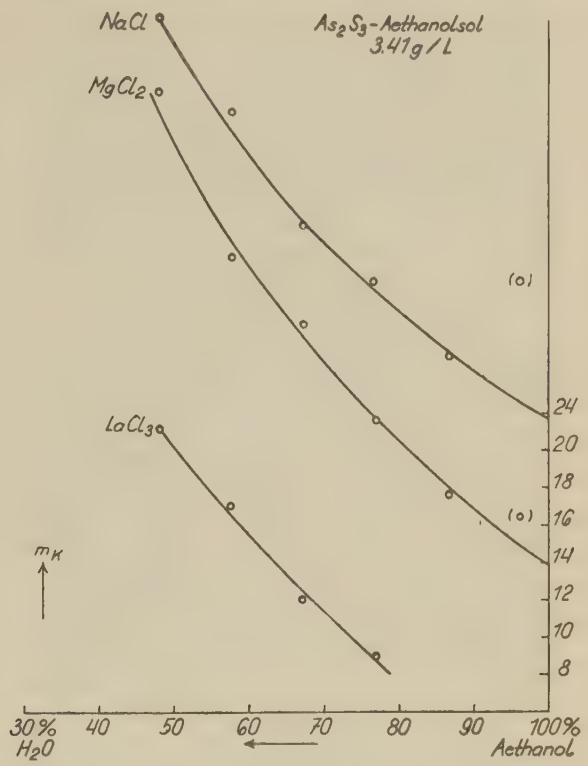


Fig. 8

Die Figuren zeigen, daß in allen Fällen, bei Zusatz von Äthanol zum Hydrosol wie umgekehrt, desgleichen bei Kationen aller Wertigkeit, die m_k-Werte sich so ändern, wie die Theorie es verlangt. Mit abnehmender D des Dispersionsmittels nehmen auch die Flockungswerte m_k ab. Es besteht stets Sensibilisierung. Eine Sonderstellung z. B. der zweiwertigen Kationen, wie sie Kruyt und van Duin beim As_2S_3-Sol und Isoamylalkohol beobachtet haben, ist hier nicht vorhanden. Die einzige Ausnahme bilden die $LaCl_3$-Werte in den zwei konzentriertesten Äthanolgemischen (Tabelle VII, oben), die zu groß gefunden wurden.

Die Berechnung von $_Df_k^+$ (Tabellen VI und VII) ergibt eine ganz ungewöhnlich gute Übereinstimmung auch mit den quantitativen Forderungen der Theorie. Der Zahlenwert von $_Df_k^+$ ist besonders bei NaCl und $MgCl_2$ in einem Maße konstant, wie es nicht besser gewünscht werden kann. Dies gilt besonders für Sol B, bei dem der Äthanolzusatz bis zu 57,38 Proz. gesteigert werden konnte. Mit diesen Versuchsreihen ist die Anwendbarkeit der A.-K.-Theorie für den vorliegenden Fall eines Nichtelektrolytenzusatzes demonstrativ erwiesen.

Die einzigen systematischen Abweichungen ergeben sich hier wieder beim $LaCl_3$ bei größeren Äthanolzusätzen zum Hydrosol (Tabelle VI). Zwar nehmen die m_k-Werte auch hier der Forderung der Theorie entsprechend ab, indessen nicht schnell genug. Der Wert von $_Df_k^+$ fällt m. a. W. bei diesen höheren Äthanolkonzentrationen, wobei der Gang zwar absolut nicht beträchtlich (< 6 Prozent des höchsten Wertes), immerhin aber unverkennbar ist. Ob hier eine spezifisch-chemische Wirkung des $LaCl_3$ auf das Äthanol vorliegt (Begünstigung der Merkaptanbildung oder der Verseifung desselben durch die Säure H_2S?), wagen wir vorläufig nicht zu entscheiden.

Ein Vergleich der horizontalen $_Df_k^+$-Reihen würde eine Prüfung des I. A.-K.-Satzes darstellen. Wir finden genau entsprechend früheren Ergebnissen, daß die Übereinstimmung beim verdünnten Hydrosol A nicht so gut ist wie beim fünfmal konzentrierteren Sol B, nämlich 0,779 : 0,802 : 0,836 bei Sol A gegenüber 0,751 : 0,785 : 0,784 bei Sol B. Bemerkenswert ist aber ein Vergleich der m_k- und $_Df_k^+$-Werte zwischen Hydrosol und Äthanolsol. Die Flokkungsmolaritäten sind um ca. eine Dezimale verschieden (z. B. 0,046 und 0,0045), die $_Df_k^+$-Werte aber wegen der viel geringeren D beim Äthanolsol annähernd gleich (0,779 und 0,796).

13. In Tabelle VIII ist schließlich noch eine weitere, besonders scharfe Prüfung der Theorie und des neuen A.-K.-Satzes wiedergegeben. Aus Abschnitt 2 ergibt sich theoretisch ein allgemeiner Faktor τ_D, der unabhängig von dem Wertigkeitstypus des Elektrolyten wie von der Empfindlichkeit des Sols eine einfache Berechnung der m_k-Werte bei Änderung der D des Dispersionsmittels

Tabelle VIII. Prüfung des VI. A.-K.-Satzes mit Hilfe des Faktors τ_D. As_2S_3-Hydrosol B; 6,32 g/L.

Proz. Äthan.	τ_D	NaCl m_k beob.	NaCl m_k ber.	Mg_2Cl_2 m_k beob.	Mg_2Cl_2 m_k ber.
0	1,000	0,0608	—	$0,0_390$	—
10	0,828	0,0517	0,0503	$0,0_374$	$0,0_3745$
20	0,690	0,0419	0,0420	$0,0_362$	$0,0_3621$
30	0,555	0,0321	0,0337	$0,0_350$	$0,0_3500$
40	0,433	0,0263	0,0263	$0,0_339$	$0,0_3390$
50	0,318	0,0220	0,0193	$0,0_328$	$0,0_3286$

ermöglichen sollte. Man gelangt theoretisch zu diesen Werten z. B. bei Äthanolzusatz, indem man den Flockungswert des Hydrosols mit diesem Faktor multiplizierte. Es gilt allgemein die Gleichung

$$_Dm_k = \tau_D \cdot {}_{H_2O}m_k, \qquad (5)$$

worin $_{H_2O}m_k$ der Flockungswert eines beliebigen Hydrosols durch ein beliebiges Salz, $_Dm_k$ der Flockungswert bei geänderter D und τ_D ein allgemeiner Zahlenfaktor ist.

In Tabelle VIII ist nun für die NaCl- und $MgCl_2$-Reihe des Sols B diese Berechnung vorgenommen worden. Man sieht, daß innerhalb eines Äthanolszusatzes von 50 Proz. Beobachtung und Rechnung ausgezeichnet übereinstimmen, desgleichen, daß derselbe Faktor sowohl für NaCl als auch für $MgCl_2$ gilt.

14. Es ist vielleicht zweckmäßig, die Hauptsätze, welche sich aus den bisherigen Anwendungen der Aktivitätskoeffizienten-Theorie auf die Flockungsvorgänge schwach solvatisierter Sole ergeben haben, kurz zusammenzufassen.

I. A.-K.-Satz. Schwach solvatisierte Sole flocken bei annähernd gleichem Werte des A.-K. des dominierenden Ions. Es ist f_k^+ (oder f_k^-) $\cong$ konst. Der quantitative Zusammenhang zwischen Flockungswert (m_k) und Wertigkeit der Salze. (Schulze-Hardy'sche Regel) wird z. B. für negative Sole gegeben (bei H_2O und 18°) durch die Gleichung

$$\frac{1}{m_k} = \frac{z_+^5 (z_+ + z_-) n_+}{2k},$$

worin z_+ und z_- die Wertigkeiten, n_+ die Anzahl von Kationen im Salzmolekül und k eine für jedes Sol charakteristische Konstante ist.

II. A.-K.-Satz. Voranstehender Satz gilt um so genauer, je höher die Solkonzentration ist; $f_k^+ \to = k$ mit wachsendem c_{Sol}. Die Burton'sche Regel lautet in der Fassung der A.-K.-Theorie: Alle f_k, c_{Sol}-Kurven treffen sich bei einem endlichen höheren Wert von c_{Sol}. (Ob die von Wannow und Hoffmann mit einer besonderen Methode beim As_2S_3 gefundene Erscheinung einer „superoptimalen" Solkonzentration allgemeingültig ist, bleibt noch zu untersuchen.)

III. A.-K.-Satz. Bei der Doppelflockung durch umladende Salze sind die korrespondierenden f_k-Werte annähernd gleich. Es ist $_1f_k^+ \cong {}_3f_k^-$ und $_0f_k^+ \cong {}_2f_k^-$.

IV. A.-K.-Satz. Bei Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes ergeben sich für die Flockungswerte von Salzgemischen bei prozentualer Mischungsweise Maxima von $_{I+II}m_k$, jedoch nur bei Salzgemischen mit Ionen verschiedener Wertigkeit (Antagonismus). Die Maxima sind um so höher, je größer der Valenzunterschied der Ionen ist. Bezogen auf f ergibt sich $_1f^+ \cong {}_{II}f^+ \cong {}_{I+II}f^+$, in Worten: Auch die Flockung schwach solvatisierter Sole durch Salzgemische findet bei (annähernd) konstantem Wert des A.-K. statt.

V. A.-K.-Satz. Der Einfluß der Temperatur auf die Flockung schwach solvatisierter Sole gehorcht der Variation des A.-K. mit der Temperatur, wie sie von der Debye-Hückel'schen Theorie formuliert wird. In Wasser als Dispersionsmittel nimmt f stets ab mit steigender Temperatur; $_tf_k$ ergibt sich bei rechnerischer Berücksichtigung dieses physikalischen Einflusses wieder als konstant. Der Temperatureinfluß auf die Elektrolytflockung solcher Sole, die ihren Zustand nicht selbst mit der Temperatur ändern, kann durch einen multiplikativen, für beliebige Sole und beliebige Salze gültigen Zahlenfaktor τ_t dargestellt werden. Es ist

$$_tm_k = \tau_t \cdot {}_{18°}m_k.$$

VI. A.-K.-Satz. Der Einfluß einer Änderung der D des Dispersionsmittels durch nicht stark oberflächenaktive und adsorbierbare Nichtelektrolyte (Äthanol, Azeton usw.) gehorcht ebenfalls der Variation des A.-K., wie sie von der Debye-Hückel'schen Theorie vorgesehen wird. $_Df_k$ ergibt sich bei rechnerischer Berücksichtigung dieses physikalischen Einflusses wieder als konstant. Der Einfluß solcher Nichtelektrolyte kann wiederum durch einen allgemeinen, für alle solche Sole und alle Salztypen gültigen Faktor τ_D dargestellt werden. Es ist

$$_Dm_k = \tau_D \cdot {}_{H_2O}m_k.$$

Mit diesen sechs Sätzen ist die Fruchtbarkeit des Gedankens, den A.-K. des koagulierenden Dispersionsmittels zur quantitativen Erfassung der Flockungsvorgänge heranzuziehen, keineswegs erschöpft, wie die folgenden Arbeiten zeigen werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Änderungen des Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hückel'schen Theorie berechnet, wie sie bei Variation der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels durch Zusatz von Nichtelektrolyten mit anderer Dielektrizitätskonstante (z. B. Äthanol) theoretisch zu erwarten sind. Die Werte von f^+ nehmen mit zunehmendem Äthanolgehalt ab, ähnlich, aber viel stärker wie bei zunehmender Temperatur.

2. Bei der Anwendung dieser Ergebnisse gemäß der A.-K.-Theorie der Flockung auf die Koagulation schwach solvatisierter Sole in Gegenwart von Nichtelektrolyten ergibt sich theoretisch eine stetige Abnahme der Flockungswerte m_k mit steigendem Zusatz z. B. von Äthanol (Sensibilisierung). Die relative Abnahme von m_k ist unabhängig vom Wertigkeitstypus des flockenden Elektrolyten und unabhängig von der Empfindlichkeit des Sols. Es läßt sich ein allgemeiner Faktor τ_D berechnen, mit dem die Flockungswerte beliebiger Hydrosole (der bezeichneten Art) nur zu multiplizieren sind, um die Flockungswerte z. B. bei Äthanolzusatz zu erhalten.

3. Es ergibt sich ein weiterer A.-K.-Satz folgenden Inhalts: Bei Änderung der Dielektrizitätskonstante des elektrolythaltigen Dispersionsmittels durch Zusätze nicht adsorbierbarer Nichtelektrolyte gilt der I. A.-K.-Satz (f_k = konst.) ebenfalls, falls die Änderung von f_k mit der Änderung der D nach der Debye-Hückel'schen Theorie rechnerisch berücksichtigt wird. Formelgemäß wird dieser neue Satz am einfachsten dargestellt durch die Gleichung:

$$_D m_k = \tau_D \cdot {}_{H_2O} m_k,$$

worin $_{H_2O} m_k$ der Flockungswert eines beliebigen schwach solvatisierten Hydrosols bei einem beliebigen Elektrolyten, $_D m_k$ der Flockungswert bei geänderter D des Dispersionsmittels, und τ_D ein allgemeiner Zahlenfaktor ist.

4. Aus dem Studium des Schrifttums ergeben sich 4 Fälle von Einwirkungen von Nichtelektrolyten auf die Stabilität schwach solvatisierter Sole: Flockung durch alleinigen Zusatz kleiner Mengen oberflächenaktiver Stoffe, durch alleinigen Zusatz größerer Mengen oberflächenaktiver Stoffe, Änderung der Elektrolytflockung — meist Sensibilisierung — durch Zusatz kleiner Mengen oberflächenaktiver Stoffe, schließlich Sensibilisierung durch Zusatz größerer Mengen nicht oberflächenaktiver Nichtelektrolyte.

5. Am letzteren theoretisch einfachsten Fall wird die Theorie an den Zahlen von Sorum und Weiser-Mack quantitativ geprüft. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß diese Autoren zu kurze Flockungszeiten benutzten, um den Einfluß der Viskosität mittlerer Äthanol—Wasser-Gemische zu kompensieren, besteht gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie.

6. Von den anderen Fällen der Einwirkung von Nichtelektrolyten auf schwach solvatisierte Sole wird die Flockung z. B. elektrosynthetischer Sole durch Zusatz von Propanol auf die Verdrängung der komplexen solbildenden Ionen aus der Doppelschicht und gleichzeitig auf die starke Verringerung von f durch die Erniedrigung von D zurückgeführt. Eine Erniedrigung von f entspricht wirkungsgemäß einer Erhöhung der Elektrolytkonzentration (Selbstflockung wie bei Temperaturerhöhung).

7. Die Fälle der Stabilitätsbeeinflussung durch ausgesprochen oberflächenaktive und stark adsorbierbare Nichtelektrolyte können vorläufig noch nicht von der A.-K.-Theorie quantitativ erfaßt werden.

8. Es werden neue Messungen an As_2S_3-, Hydro- und Äthanol-Solen mitgeteilt, die unter Benutzung früherer experimenteller Erfahrungen sowie voranstehender Ergebnisse (Notwendigkeit kleiner Solkonzentrationen, Flockungszeiten von 48 Stunden usw.) angestellt wurden. Die Zahlen ergeben eine auffällig genaue quantitative Bestätigung der Theorie.

9. Es wird auf eine Überschreitungserscheinung bei der Elektrolytflockung von äthanolhaltigen As_2S_3-Solen aufmerksam gemacht: Bei NaCl und $LaCl_3$ setzt speziell im Gebiet des Viskositätsmaximums (ca. 50 Proz. Äthanol) die Flockung erst bei anomal höheren Molaritäten ein, falls man die Sole nicht schüttelt oder filtriert.

10. Die wichtigsten bisher gefundenen A.-K.-Sätze werden kurz zusammengestellt.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken die Verfasser für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel bei der Ausführung voranstehender Untersuchungen.

Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden.

I. Messungen an Agar und Gelatine bei 261 m.

Von P. J. Denekamp und H. R. Kruyt (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 24. August 1937.)

Einleitung.

Die Untersuchungen, die in dieser ersten Mitteilung enthalten sind und nach einer Methode ausgeführt wurden, die in der folgenden Mitteilung dieser Reihe näher beschrieben und begründet werden soll, sind in den Jahren 1931 bis 1933 ausgeführt und in der Dissertation des einen von uns (Denekamp) im Oktober 1933 niedergelegt worden. Wir haben mit der Veröffentlichung gewartet, bis eine weitere Untersuchung, nach einer anderen Methode ausgeführt, abgeschlossen war. In einer dritten Mitteilung wird diese nähere Untersuchung (vorläufig bereits mitgeteilt: J. Th. G. Overbeek, Natuurwetenschappelijk Tijdschrift **18**, 113, 1936) mitgeteilt werden. Eine ausführliche, wieder anders aufgebaute Untersuchung ist in unserem Laboratorium im Gange (durch Herrn Kunst) und wird in einer vierten Mitteilung nächstens erscheinen. Obwohl wir bislang noch nicht zu einer völlig abgeschlossenen Erkenntnis gekommen sind, schien es uns unvermeidlich, unsere Erfahrungen in der Reihenfolge, in der sie gewonnen wurden, mitzuteilen, weil die Kenntnis des Vorhergehenden für das folgende notwendig ist. Vorläufig wollen wir uns daher auch mehr auf die Mitteilung der erworbenen Erkenntnis als auf eine endgültige Erklärung davon beschränken; wir setzen diese lieber aus, bis unser Versuchsmaterial größer sein wird.

Die großen Schwierigkeiten, die mit der D. K. kolloider Lösungen verbunden sind, stecken in ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Diese Frage beherrscht die Wahl der Methodik und die der zu untersuchenden Systeme. Für diese erste Untersuchung haben wir die Brückenmethode, abgeändert für den besonderen Zweck, wie in der zweiten Mitteilung näher auseinandergesetzt werden soll, gewählt. Diese Messungen sind alle bei einer Wellenlänge von 261 m [1]) erfolgt.

I. Agarsol und Agargel.

1. Das verwendete Material.

Das verwendete Präparat war American Agar-Agar, Flake, bezogen von der American Agar Company, Inc., San Diego, California[2]). 100 g dieses Produktes wurden bei Zimmertemperatur mit destilliertem Wasser, das in 48 Stunden 6mal erneuert wurde, gewaschen. Das so vorläufig gereinigte Agar wurde in einem einfachen kontinuierlich wirkenden Apparat 10 Stunden lang mit ungefähr 24 L. destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 50° ausgewaschen. Dann wurde die stark gequollene Masse einige Zeit in den Eisschrank gestellt, wobei die Quellung etwas zurückging. Das überschüssige Wasser wurde dann soweit möglich ausgepreßt und der Rückstand auf Glasplatten ausgebreitet und in einen Trockenschrank gebracht, in dem erwärmte Luft über die Masse strich. Nach völliger Trocknung wurde das Agar mit einem scharfen Gegenstand von den Glasplatten entfernt. Das so erhaltene Produkt ist stark hygroskopisch, wodurch das Abwägen erschwert wird. Daher wurde das Agar noch einige Zeit unter Ausschließung von herabfallendem Staub mit der Atmosphäre in Berührung gelassen, bis der Wassergehalt wieder ungefähr mit dem mittleren Wassergehalt der Luft übereinstimmte. Agar mit einem Wassergehalt von ungefähr 20 Proz. zeigt an der Luft nur eine geringe Zu- oder Abnahme des Gewichtes und läßt sich ohne Schwierigkeiten genau abwägen. Das Präparat wird ohne Zusatz eines Desinfektionsmittels in einer Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt und scheint einem Verderben nicht unterworfen zu sein. Wo nicht anders vermerkt, sind alle Sole hieraus bereitet worden.

Der Wassergehalt (bestimmt durch Trocknen bei 105—115° bis zum konstanten Gewicht) betrug in 2 Bestimmungen 18,75 Proz., der Aschengehalt (bestimmt durch Verbrennen und Glühen in einem Fletscherofen bei 480°) 1,30 und 1,33 Proz., alles berechnet auf das wasserhaltige Präparat. Die Konzentration der Sole ist stets ausgedrückt in Grammen wasserhaltigem Agar für 100 ccm Sol.

Die Lösungen wurden durch Aufweichen einer abgewogenen Menge Agar während einiger Stunden in einem ausgedämpften tarierten Kölbchen mit etwas weniger als der berechneten Menge destilliertem Wasser bereitet; alsdann wurde über der Flamme erhitzt und genau 6 Minuten lang

[1]) Bedeutung der verwendeten Symbole: c = Kapazität; ε = Dielektrizitätskonstante; λ = Wellenlänge; m.-aequ. = 0,001 Grammäquivalent; P = elektrische Polarisation (für ccm); $\Delta P = P_{Sol} - P_{Lösungsmittel}$.

[2]) Vgl. G. Ross Robertson, Ind. Eng. Chem. **22**, 1074 (1930).

gekocht. Hierbei muß man mit einiger Sorgfalt vorgehen, weil die Sole die Neigung besitzen, plötzlich heftig überzuschäumen. Das Kölbchen mit dem noch heißen Sol wurde dann auf die Waage gestellt und mit Wasser auf das richtige Gewicht aufgefüllt. Darauf ist das Sol zum Gebrauch fertig; es wird in einem Thermostaten bei 50° aufbewahrt. Diese Temperatur wird gewählt, weil sie sicher über der Gelatinierungstemperatur liegt, während die Zersetzung (die sog. irreversible Reaktion), die bei höherer Temperatur beträchtlich ist, bei dieser Temperatur nur langsam verläuft[3]).

Für jede Messungsreihe wurde, um vergleichbare Werte zu erhalten, stets ein frisch bereitetes Sol verwendet. Dies ist nötig, weil man ein gegebenes Sol nicht mit Sicherheit reproduzieren kann; zwei auf gleiche Weise bereitete Sole werden beinahe stets ein wenig in Viskosität und D.K. sich unterscheiden. Diese Unterschiede werden verursacht durch kleine Unterschiede in der Zeit des Aufkochens. Bei den hohen Temperaturen unterliegen die Sole nämlich leicht einer Zersetzung.

Die zu einer Serie gehörenden Messungen wurden stets unmittelbar nacheinander ausgeführt und nahmen höchstens einige Stunden in Anspruch. Die irreversible Reaktion ist unter diesen Umständen vollständig zu vernachlässigen.

Eine bei Viskositätsmessungen nötige Filtration der Sole kann hier unterbleiben; einige Flöckchen, die sich langsam auf dem Boden des Kölbchens absetzen und vermutlich aus koaguliertem Eiweiß bestehen, stören die Messungen nicht.

Verdünnungen und Mischungen wurden stets mit Hilfe von Pipetten bereitet. Beim Pipettieren von Agarsolen wird in der Pipette eine beginnende Gelatinierung auftreten können. Um diese zu vermeiden, wird die Pipette vorher über einer Flamme erwärmt. Die kleine Ungenauigkeit im Volumen, die hiermit einhergeht, spielt bei unserer Untersuchung keine Rolle.

2. D.K. des Sols in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

Unsere ersten Bestimmungen betreffen die D.K. von Agarsolen verschiedener Konzentration bei 50°. Wir können bis zu einer Agarkonzentration von 0,5 Proz., höchstens 0,75 Proz. gehen, weil damit die Grenze der bei unseren Meßmethoden zulässigen Leitfähigkeit erreicht wird. Wir finden nun, daß die D.K. dieser Sole selbst bei diesen ziemlich geringen Konzentrationen nicht unbeträchtlich höher ist als die von Wasser. Auch bei niederen Temperaturen erwies sich der Verlauf vollständig analog. Wir untersuchten weiter in einer besonderen Reihe Sole von niedriger Konzentration, weil in diesem Konzentrationsgebiet z. B. infolge von Assoziation ein unregelmäßiger Verlauf möglich sein könnte. Es zeigte sich aber, daß auch hier keine Abweichung von dem allgemeinen Verhalten zu finden ist (Tabelle I, Fig. 1).

Tabelle I. D.K. von Agarsolen.

Sol.-Konz. Proz.	$\frac{\varepsilon_{Sol}}{\varepsilon_{Wasser}}$	Sol.-Konz. Proz.	$\frac{\varepsilon_{Sol}}{\varepsilon_{Wasser}}$
50°		40°	
0,125	1,019	0,111	1,012
0,25	1,031	0,025	1,024
0,50	1,047	0,375	1,033
		0,50	1,041
35°		40°	
0,125	1,012	0,031	1,005
0,25	1,022	0,062	1,010
0,50	1,040	0,094	1.015
0,66	1,046	0,125	1,018
0,75	1,048	0,25	1,028

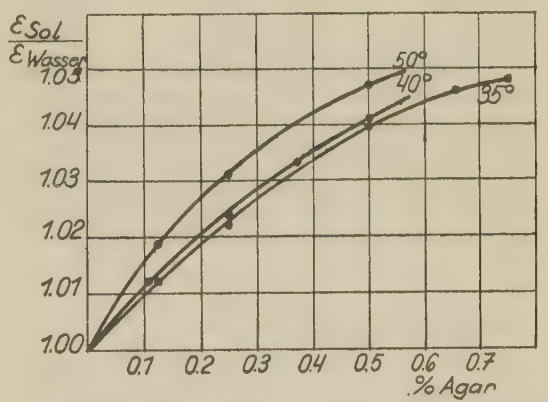


Fig. 1. Dielektrische Konstante von Agarsolen.

Wir geben hier und weiterhin die Resultate in der Regel an als das Verhältnis zwischen der D.K. des Sols und der D.K. von Wasser bei derselben Temperatur, also als $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$. In dieser Form kommt nämlich das Maß der Abweichung der D.K. am deutlichsten zum Ausdruck. Rechnen wir die Dielektrizitätskonstanten auf Polarisationen um (was vom physikalischen Standpunkt aus richtiger ist und im folgenden sich auch manchmal als notwendig erweisen wird), dann werden die Unterschiede sehr klein. Wir würden z. B. an Stelle von $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser} = 1{,}030$ schreiben müssen: $P_{Sol} : P_{Wasser} = 1{,}0015$. Diese

[3]) H. G. Bungenberg de Jong, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1 (1923); H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **28**, 1 (1929).

letztere Zahl gibt ein falsches Bild von der im Versuch gefundenen Abweichung, und man erhält dadurch überdies einen übertriebenen Eindruck von der Genauigkeit der Messungen.

Bemerkt sei, daß die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Zahlen sich auf verschiedene Sole beziehen und daher untereinander nicht völlig vergleichbar sind; daher rührt die etwas unregelmäßige Lage der Kurven zueinander. Im folgenden werden wir die Veränderung der D.K. mit der Temperatur noch besonders prüfen.

Was uns bei diesen ersten Resultaten am meisten auffällt, ist die Erhöhung der D.K. über die von Wasser, weil man a priori eine Erniedrigung infolge von Fixierung von Wassermolekülen an die Teilchen erwarten sollte.

Danach zieht aber folgendes unsere Aufmerksamkeit auf sich: Wir befinden uns bei 35° bereits eine Strecke unterhalb der Gelatinierungstemperatur von Agar; am Ende jeder Messung sehen wir daher auch, daß der Inhalt des Gefäßes deutlich gelatiniert ist, bei den Konzentrationen über 0,5 Proz. sogar bis zu einem steifen Gel. Jedoch bemerken wir während der Messung trotz der fortschreitenden Gelatinierung keine Veränderung der D.K. Diese bleibt, nachdem das Gefäß einmal die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, völlig konstant.

Wohl nehmen wir, wenigstens in den konzentrierteren Solen, eine geringe, aber dauernde Zunahme des Widerstandes wahr, die offensichtlich mit der fortschreitenden Gelatinierung zusammengeht. Diese Erscheinung hängt möglicherweise mit der leichten Trübung, die in jedem gelatinierenden Agarsol auftritt (vgl. S. 79) zusammen.

3. Sol und Gel haben dieselbe D.K.

Die vorläufige Schlußfolgerung ist somit, daß die D.K. eines Agarsols sich während der Gelatinierung nicht ändert. Eine nähere Prüfung dessen ist leicht ausführbar, weil bei Agarsolen ein großer Temperaturbereich besteht, in dem Sol und Gel beide beständig sind. Denn ein Agarsol gelatiniert ja beim Abkühlen unterhalb etwa 40°; aber ein einmal gebildetes Gel geht erst beim Erwärmen auf 80—90° wieder in ein Sol über. Wir können also wie folgt vorgehen: Der Flüssigkeitskondensator wird mit einem Sol gefüllt und die D.K. bei einer Temperatur oberhalb der Gelatinierungstemperatur bestimmt; dann wird das Gefäß aus dem Thermostaten genommen und bei Zimmertemperatur gehalten, bis der Inhalt gelatiniert ist; schließlich wird das Gefäß wieder in den Thermostaten gestellt und von neuem die D.K. gemessen. Wir finden dann in zwei Bestimmungen das folgende Resultat (Tabelle II):

Tabelle II. D.K. von Agarsol und Agargel. Temperatur 45°.

Inhalt des Gefäßes	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	
0,5proz. Agarsol	1,039	1,040
Dasselbe nach Gelatinierung .	1,039	1,041

Wir sehen also, daß — wenigstens bei der hier erreichten Genauigkeit — keinerlei Unterschied in der D.K. zwischen Agarsol und Agargel zu finden ist. Dieses Ergebnis ist besonders von Bedeutung in bezug auf die Erklärung der zuerst beobachteten Tatsache: daß die D.K. der Sole erhöht ist, wo eine erniedrigte D.K. erwartet wurde. Wir sind nämlich geneigt, zunächst an die Möglichkeit zu denken, daß die kolloiden Teilchen selbst stark polar sind und als solche die Erhöhung der D.K. verursachen. Diese Erklärung wird aber sehr unwahrscheinlich, weil wir jetzt sehen, daß ein Gel dieselbe D.K. besitzt wie ein Sol. Denn abgesehen von jeder besonderen Theorie über die Struktur eines Gels müssen wir ja annehmen, daß im Gel die kolloiden Teilchen oder wenigstens ein beträchtlicher Teil davon ihre freie Drehbarkeit verloren haben. Wenn also in einem Sol die kolloiden Teilchen durch ihre Polarität einen Beitrag zu ε liefern würden, so würde dieser Beitrag im Gel im ganzen oder für einen bedeutenden Teil entfallen, so daß die D.K. des Gels niedriger sein müßte als die des Sols. Da dies nicht der Fall ist, schließen wir, daß die Agarteilchen nicht polar sind.

4. Mögliche Bedeutung von Zersetzungsprodukten.

Wir würden weiterhin unterstellen können, daß die Erhöhung der D.K. einem stark polaren Stoff zugeschrieben werden könne, der als Beimischung des Agars im Sol vorhanden ist, nicht an der Gelbildung teilnimmt und somit im Sol und im Gel gleichmäßig zu der Erhöhung von ε beitragen würde. Obgleich aber bei der vorhergehenden Reinigung des Agars alle derartigen Stoffe ausgewaschen sein müssen, kann nur ein Zersetzungsprodukt des Agars selbst in Betracht kommen, das während des Aufkochens des Sols entstanden sein könnte.

Wenn diese Vermutung richtig ist, muß die D.K. eines Sols bei weiterer Zersetzung zunehmen. Wir haben ein Agarsol einige Zeit lang in einem Wasserbad auf 100° erhitzt und bei verschiedenen Zeitpunkten in einen Teil des so behandelten Sols die D.K. bestimmt. Wir finden dann keine

Zunahme, sondern im Gegenteil eine sehr deutliche Verminderung der D.K., übereinstimmend mit der Zersetzung des Agars (Tabelle III).

Tabelle III.
Zersetzung eines Agarsols bei 100°, Temperatur 40°; 0,25proz. Agarsol.

Kochzeit in Min.	0	30	60	90	210
$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	1,026	1,024	1,022	1,020	1,014

In früheren Untersuchungen[4]) war festgestellt worden, daß die Viskosität eines Agarsols nach dem Erwärmen vermindert war; durch die Zersetzung war die „effektive Konzentration" der kolloiden Substanz erniedrigt. Dasselbe sehen wir wiedergespiegelt in der Senkung der D.K. Es zeigte sich auch, daß das zuletzt gemessene Sol (Kochzeit 210 Minuten) nach Abkühlung ein Gel von sehr verminderter Steifheit, verglichen mit dem Gel des ursprünglichen Sols, liefert. — Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Erhöhung der D.K. so gut wie die Viskosität parallel geht mit der „effektiven Agarkonzentration" und somit nicht verursacht wird durch die nichtkolloide Substanz.

5. Einfluß von dehydratisierenden Mitteln.

Weil nun einerseits die kolloiden Agarteilchen ansprechbar sein müssen für die Erhöhung der D.K. und anderseits sich zeigt, daß ein eigenes elektrisches Moment der Teilchen nicht die Ursache der Erhöhung sein kann, taucht die Vermutung auf, daß es die Hydratation der Teilchen ist, die auf vorläufig noch unbekannte Weise zur Erhöhung der D.K. führt.

Um diese Annahme zu prüfen, suchen wir nach Mitteln, um die Hydratation der Teilchen zu beeinflussen. Wir können das hydrophile Agarsol in ein hydrophobes (nicht hydratisiertes, nicht viskoses, opaleszentes) Sol verändern, und zwar:

1. durch Zusatz eines Gerbstoffes;
2. durch Zusatz von Alkohol oder Azeton (in großen Konzentrationen).

Wir haben beide Methoden angewendet.

Von den Gerbstoffen ist Tannin weithin der am stärksten wirksame. Wir haben daher versucht, die D.K. von Solen ohne und mit Zusatz von Tannin zu bestimmen. Dabei zeigte sich indes, daß Zusatz von Tannin (Acid. tannic. puriss. leviss. D.A.B.6 Kahlbaum) die Leitfähigkeit des Sols stark zunehmen läßt. Bei einem Tanningehalt von 0,25—0,5 Proz. ist die Grenze der zulässigen Leitfähigkeit erreicht, während für völlige Dehydratisierung 1 Proz. oder mehr Tannin nötig ist[5]). Da es möglich war, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine geringe Verunreinigung des Tannins durch Elektrolyte verursacht wurde, haben wir das Präparat nochmals durch Lösen in Äthylazetat, Auswaschen mit Wasser und Eindampfen im Vakuum[6]) gereinigt. Die Leitfähigkeit der mit dem neuen Präparat bereiteten Sole ist aber ebenso hoch wie vorher. Es ist offenbar das Tannin selbst, das die Erhöhung der Leitfähigkeit verursacht.

Wir müssen uns somit auf Tanninkonzentrationen beschränken, die nur eine teilweise Dehydratation zustande bringen. Dabei werden wir auch dem etwaigen Einfluß des Tannins selbst auf die D.K. von Wasser in Rechnung setzen müssen. Wir müssen somit jedesmal miteinander vergleichen die D.K. eines Agarsols, einer Tanninlösung und eines Agarsols mit Tannin. (Streng genommen müßte man nicht ε, sondern P betrachten; aber bei den vorliegenden kleinen Unterschieden an D.K. macht dies für einen qualitativen Vergleich keinen Unterschied.) Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle IV vereinigt.

Tabelle IV. Dehydratation von Agarsolen durch Tannin.

Zusammensetzung der Lösung	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$
Tannin Kahlbaum. Temperatur 45°	
$^1/_4$ Proz. Agar	1,026
$^1/_2$ Proz. Tannin	0,993*
$^1/_4$ Proz. Agar + $^1/_2$ Proz. Tannin	1,005*
Tannin Kahlbaum, gereinigt. Temperatur 40°.	
$^1/_4$ Proz. Agar	1,026
$^1/_4$ Proz. Tannin	0,996
$^1/_4$ Proz. Agar + $^1/_8$ Proz. Tannin	1,018
$^1/_4$ Proz. Agar + $^1/_4$ Proz. Tannin	1,016

Die mit * bezeichneten Werte sind wegen der nicht vollständigen Kompensation der Leitfähigkeit (vgl. 2. Mitteilung) korrigiert.

Wir sehen also in erster Linie, daß Tannin an sich die D.K. von Wasser etwas erniedrigt, daß aber Zusatz von Tannin zu einem Agarsol eine beträchtlich stärkere Erniedrigung der D.K. verursacht, die mit der auftretenden Opaleszenz des Sols parallel geht. Es hat den Anschein, daß die Hydratationsverminderung in der Tat mit einer Verminderung der D.K. gepaart geht, in Übereinstimmung mit unserer Annahme.

[4]) H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem. **100**, 250 (1922); Kolloid-Beih. **28**, 1 (1928); H. G. Bungenberg de Jong, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 19 (1923).

[5]) H. G. Bungenberg de Jong, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 437 (1923).

[6]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 915 (1912).

Übereinstimmende Ergebnisse finden wir bei der Dehydratation durch Alkohol oder Azeton. Fügt man zu einem bestimmten Volumen eines Agarsols ein gleiches oder größeres Volumen Äthylalkohol oder Azeton, so wird das Sol opaleszent; außerdem koaguliert der Agar teilweise zu einer schwammartigen, sich schnell absetzenden Masse. Durch langsame Vermischung kann man in der Regel erreichen, daß nur ein unbedeutender Teil koaguliert; der übergroße Teil des Agars bleibt im Solzustand und schlägt sich auch nach langer Zeitdauer nicht nieder.

Der gebrauchte Alkohol war erhalten durch Kochen von Handelsalkohol mit Kalziumoxyd und Kaliumkarbonat in einem Kolben mit Rückflußkühler und darauffolgendes Fraktionieren. Die verwendete Fraktion kochte konstant bei 78,0°.

Azeton wurde gereinigt durch Schütteln des Handelsproduktes mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung, Destillieren, Trocknen des Destillats mit Kalziumchlorid, Filtrieren und Fraktionieren. Gebraucht wurde die Fraktion, die zwischen 56,0 und 56,2° überging.

Die Auslegung der gefundenen Zahlen wird hier nicht so einfach sein können wie in dem vorhergehenden Falle. Bei der Dehydratation durch Tannin konnten wir uns damit begnügen, die D.K. des ursprünglichen Sols und die D.K. desselben Sols mit einem bestimmten Gehalt an Tannin zu vergleichen, wobei dann die Tatsache berücksichtigt werden konnte, daß das Tannin selbst die D.K. des Systems ein wenig erniedrigt. Hier ist das nicht mehr möglich, weil die D.K. des Systems durch die Zufügung so großer Mengen einer organischen Flüssigkeit stark verändert wird. Man darf dann nicht mehr die direkt gemessenen dielektrischen Konstanten miteinander vergleichen und ebensowenig $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Lösungsmittel}$. Es ist in diesem Falle nötig, die Polarisationen P nach der Formel von Clausius-Mosotti zu berechnen und erst auf Grund der Berechnungen Schlüsse zu ziehen.

Die befolgte Rechenweise kann am besten an Hand eines Beispieles erklärt werden; wir wählen dazu den Versuch, von dem in Tabelle V Nr. 1 die Ergebnisse mitgeteilt sind.

Gemessen ist die Kapazität des Flüssigkeitskondensators, nacheinander gefüllt mit:

Wasser	c_{Wasser}	$= 55{,}3$
Mischung von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol . . .	$c_{Lösungsmittel}$	$= 29{,}4_5$
Mischung von 1 Vol. eines 1 proz. Agarsols und 2 Vol. Alkohol	c_{Sol}	$= 29{,}5_5$

(Die Kapazitäten sind ausgedrückt in Skalenteilen des Meßkondensators; die Temperatur ist stets 40,0°.) Weiter wissen wir aus vorhergehenden Messungen, daß bei 40,0° die D.K. eines $^1/_3$proz. Agar-(hydro-)sols 1,030mal so hoch ist wie die von Wasser.

Bei 40,4° ist die D.K. von Wasser: $\varepsilon_{Wasser} = 73{,}28$ [7]), und somit die D.K. des Hydrosols: $\varepsilon_{Sol} = 1{,}030 \cdot 73{,}28 = 75{,}48$. Die Polarisationen sind:

$$P_{Wasser} = 72{,}28/75{,}28 = 0{,}9601_5 \text{ bzw.}$$
$$P_{Sol} = 74{,}48/77{,}48 = 0{,}9612_8.$$

Die Anwesenheit von $^1/_3$ Proz. Agar erhöht somit im Hydrosol die Polarisation um

$$\Delta P = 0{,}9612_8 - 0{,}9601_5 = \mathbf{0{,}0011_3}.$$

Wir berechnen nun dasselbe für das alkoholhaltige Sol. Ein Gemisch von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol hat eine D.K. von

$$\varepsilon_{Lösungsmittel} = \frac{c_{Lösungsmittel}}{c_{Wasser}} \cdot \varepsilon_{Wasser} = \frac{29{,}4}{55{,}3_5} \cdot 73{,}28 = 38{,}92.$$

Die D.K. eines Gemisches von 1 Vol. einproz. Agarsol und 2 Vol. Alkohol beträgt:

$$\varepsilon_{Sol} = \frac{c_{Sol}}{c_{Wasser}} \cdot \varepsilon_{Wasser} = \frac{29{,}5_5}{55{,}3_5} \cdot 73{,}28 = 39{,}12.$$

Hieraus berechnet man die Polarisationen:

$$P_{Lösungsmittel} = 37{,}92/40{,}92 = 0{,}9266_8$$
$$P_{Sol} = 38{,}12/41{,}12 = 0{,}9270_4.$$

Die Anwesenheit von $^1/_3$ Proz. Agar erhöht also im alkoholhaltigen Sol die Polarisation um

$$\Delta P = 0{,}9270_4 - 0{,}9266_8 = \mathbf{0{,}0003_6}.$$

Weitere Beobachtungen, auch über Dehydratation mit Azeton, sind in Tabelle V angegeben. Bemerkt sei noch, daß alle untersuchten Alkohole und azetonhaltigen Sole eine deutliche Opaleszenz zeigen. Beim Abkühlen gelatinieren sie nicht; auch die Messungen bei 30° beziehen sich somit auf den Solzustand.

Gegen die Richtigkeit der obenstehenden Berechnung könnte man folgendes anführen:

1. Die befolgte Meßmethode wird ungenau, wenn ein großer Unterschied in der D.K. besteht zwischen Eichflüssigkeit (Wasser) und der zu messenden Flüssigkeit, wie es hier der Fall ist. Der Wert von $\varepsilon_{Lösungsmittel}$ ist somit etwas unsicher. Hiergegen ist zu bemerken, daß eine Abweichung

[7]) Die Standardwerte für die D.K. von Wasser bei verschiedenen Temperaturen sind stets nach einer von Wyman [Phys. Rev. **35**, 623 (1930)] angegebenen Formel berechnet, die im benutzten Temperaturgebiet ungefähr mit der Formel von Drake, Pierce und Dow [Phys. Rev. **35**, 613 (1930)] übereinstimmt.

in diesem Wert auf das Ergebnis der Berechnungen keinen großen Einfluß hat, wenn nur der Unterschied zwischen $\varepsilon_{Lösungsmittel}$ und ε_{Sol} genau gemessen ist.

2. Es sind nicht die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten in Rechnung gesetzt. Der Ausdehnungskoeffizient eines Hydrosols wird geringer sein als der eines alkohol- oder azetonhaltigen Sols, und somit werden zwei Sole, die z. B. bei 50° eine gleiche Volumkonzentration an Agar besitzen, bei 30° sich einigermaßen in der Konzentration unterscheiden. Dieser geringe Unterschied kann jedoch vernachlässigt werden.

Abgesehen von dem Vorstehenden spielt die Ausdehnung der Flüssigkeiten keine Rolle, weil Flüssigkeiten von übereinstimmender Zusammensetzung stets bei gleicher Temperatur untersucht werden.

3. Streng genommen ist

$$\Delta P\ (= P_{Sol} - P_{Lösungsmittel})$$

nicht gleich dem Beitrag des Agars zur Polarisation, sondern gleich der Änderung der Polarisation, die stattfindet, wenn in einem Medium von bestimmter Zusammensetzung ein bestimmtes Volumen Wasser ersetzt wird durch ein gleiches Volumen Agar. Wegen der Berechnung können wir uns das Zustandekommen eines Sols wie folgt denken: Zuerst werden für 1 ccm des Lösungsmittels v ccm Wasser demselben entzogen (bei konstantem Volumen). Hierdurch nimmt die Polarisation ab um $v\,P_{Wasser}$. Dann werden v ccm Agar zugesetzt. Die Polarisation steigt dadurch um $v\,P_{Agar}$ (wobei wir unter P_{Agar} die scheinbare Polarisation des Agars verstehen, die also auch alle Einflüsse auf P infolge der Wechselwirkung zwischen Agar und Medium umfaßt).

Wir messen also schließlich als ΔP den Unterschied $v(P_{Agar}-P_{Wasser})$. Ist dieser Ausdruck negativ, so ist die Polarisation des Sols niedriger als die von Wasser; ist er positiv, so ist die Polarisation des Sols erhöht. Wenn sich nun zeigt, daß in Medien von verschiedener Zusammensetzung ΔP verschieden ist, so braucht dies nicht allein durch eine Änderung von P_{Agar} verursacht zu sein. Denn auch P_{Wasser} wird in Medien von verschiedener Zusammensetzung und somit von verschiedenem Assoziationszustand variieren.

Eine direkte Berechnung von P_{Wasser} in Abhängigkeit von der Alkohol- oder Azetonkonzentration ist nicht möglich. Würde man dazu von der Änderung ausgehen wollen, die in der Polarisation eines Gemisches auftritt, wenn man die Wasserkonzentration etwas erniedrigt, so muß man bedenken, daß gleichzeitig die Volumenkonzentration an Alkohol oder Azeton höher wird, so daß die gefundene Änderung von $P_{Lösungsmittel}$ nicht allein mit P_{Wasser}, sondern gleichzeitig mit $P_{Alkohol}$ (P_{Azeton}) zusammenhängt.

Auf Grund einer ungefähren Bezifferung ist aber anzunehmen, daß im allgemeinen der genannte Effekt im Verhältnis zu den festgestellten Werten von ΔP von sekundärem Einfluß ist, so daß wir eine beträchtliche Änderung von ΔP in der Hauptsache einer Änderung von P_{Agar} zuschreiben können. Bei den unten folgenden Messungen trat aber ein Fall ein, in dem der hier besprochene „Substitutionseffekt" vielleicht eine Rolle spielt.

4. Es wäre möglich, daß die teilweise Koagulation, die bei den alkohol- und azetonhaltigen Solen auftrat, auf ΔP von Einfluß sein könnte. Wir haben, um diesen Einfluß zu prüfen, die Sole 1b und 5b (Tabelle V) zweimal und das Sol 4b dreimal bereitet, wobei wir die Art der Mischung des Ausgangssols und des Alkohols (oder des Azetons) soweit wie möglich variierten, und dabei dann auch die Menge Koagulum jedesmal verschieden war. Stets aber wurden vollständig übereinstimmende Werte der D.K. gefunden, was darauf hinweist, daß unter allen Umständen nur ein sehr geringer Teil des Agars koagulierte.

Tabelle V. Dehydratation von Agarsolen durch Alkohol und Azeton.

Nr.	Temperatur Grad	Agar-Konz. Proz.	Zusammensetzung des Lösungsmittels	$\varepsilon_{Sol}:\varepsilon_{Lösungsmittel}$	$\Delta P\ (=P_{Sol}-P_{Lösungsmittel})$
1	40	1/3	a) Wasser	1,030	$0{,}0011_3$
			b) 1 Vol. Wasser, 2 Vol. Alkohol	1,005	$0{,}0003_6$
2	40	1/6	a) Wasser	1,017	$0{,}0006_5$
			b) 1 Vol. Wasser, 2 Vol. Alkohol	1,003	$0{,}0002_4$
3	30	1/4	a) Wasser	1,021	$0{,}0007_8$
			b) 1 Vol. Wasser, 1 Vol. Azeton	1,017	$0{,}0009_0$
4	40	1/3	a) Wasser	1,030	$0{,}0011_3$
			b) 1 Vol. Wasser, 1 Vol. Azeton	1,000	$0{,}0000_0$
5	40	1/2	a) Wasser	1,041	$0{,}0015_3$
			b) 1 Vol. Wasser, 3 Vol. Azeton	0,990	$-0{,}0008_2$

Wir sehen aus Tabelle V deutlich, daß in den alkohol- und azetonhaltigen, also in den dehydratisierten Solen, ΔP niedriger ist als in den Hydrosolen von gleicher Konzentration. Hierdurch wird wiederum erwiesen, daß es die Hydratation des Agars ist, die die Erhöhung der D.K. zustande bringt und daß auch bei Verminderung der Hydratation diese Erhöhung verschwindet. Bei höheren Agarkonzentrationen (Nr. 4 und 5) wird ΔP 0 oder sogar negativ. Dies letztere ist zu erwarten; denn nach der Aufhebung der Wechselwirkung zwischen dem Agar und dem Medium spielt nur noch die Eigenpolarisation vom Agar eine Rolle, und weil diese sicher niedriger ist als die von Wasser, muß auch das dehydratisierte Sol eine niedrige D.K. besitzen als das Lösungsmittel.

Ein abweichendes Ergebnis liefert Versuch 3b. Wir sehen hier, daß zwar das Verhältnis ε_{Sol} zu $\varepsilon_{Lösungsmittel}$ gegenüber dem Hydrosol etwas vermindert ist; doch ist diese Verminderung nur scheinbar. Bei Umrechnung ergibt sich, daß ΔP hier sogar noch etwas höher ist als in dem übereinstimmenden Hydrosol. Eine derartige Tatsache, eine geringe Erhöhung von ΔP bei kleinen Azetonkonzentrationen werden wir auch bei Gelatinesolen wiederfinden. Möglicherweise ist hier der auf Seite 67 unter 3. besprochene „Substitutionseffekt" im Spiel. Weil ja in dem Sol Agar (oder Gelatine) an die Stelle von Wasser getreten ist, hat auch die Polarisation des ersetzten Wassers Einfluß auf die Größe von ΔP. Nun kann in einem Gemisch von gleichen Volumina Azeton und Wasser P_{Wasser} geringer sein als in reinem Wasser; anderseits wird P_{Agar} in beiden Fällen ungefähr gleich sein, da nach Viskositätsmessungen die dehydratisierende Wirkung von 50 Vol.-Proz. Azeton nur gering ist. Die Folge ist somit, daß ΔP $(= vP_{Agar} - vP_{Wasser})$ ein wenig zunimmt. Erst bei höheren Azetonkonzentrationen gewinnt die dehydratisierende Wirkung die Oberhand, wodurch ΔP sinkt.

Ob diese Erklärung vollständig richtig ist, wollen wir jedoch unentschieden lassen. Wir müssen nämlich bedenken, daß wir es hier mit Systemen von drei Komponenten zu tun haben, von denen eine eine lyophile Substanz ist (Agar bzw. Gelatine) und die beiden anderen polare assoziierende Flüssigkeiten sind (Wasser und Alkohol bzw. Azeton). Das dielektrische Verhalten dieser Systeme wird bestimmt durch verwickelte Assoziationsverhältnisse der Komponenten untereinander. Jede Änderung in der Zusammensetzung des Systems wird alle diese Verhältnisse beeinflussen und dadurch wird sich also die D.K. auf zusammengesetzte Weise verändern. Allzu genaue Schlußfolgerungen kann man daher aus Messungen aus diesen Systemen auch nicht ziehen.

Wir sehen inzwischen, daß Verminderung der Hydratation, verursacht durch Zufügung von Tannin, durch Zufügung von Alkohol oder Azeton, oder durch langdauernde Erhitzung, stets zur Folge hat, daß die Erhöhung der D.K. teilweise oder vollständig verschwindte. Wir kommen daher auch zu dem Schluß, daß diese Erhöhung nur durch die Hydratation verursacht sein kann, also durch die Wechselwirkung zwischen den Agarteilchen und dem Medium. Die Frage, wie wir uns diesen Zusammenhang zwischen D.K. und Hydratation vorstellen müssen, lassen wir vorläufig unbesprochen.

6. D.K. und Gelatinierungstemperatur.

Läßt sich eine Ursache für die Tatsache nachweisen, daß Agarsole in einem eng begrenzten Temperaturintervall[8]) zu gelatinieren beginnen? Man mag dabei zuerst an eine bei dieser Temperatur auftretende Veränderung der Hydratationsverhältnisse denken. Wir sahen aber, daß die D.K. eines Sols während des Gelatinierens sich nicht verändert. Man muß somit annehmen, daß die Hydratationsverhältnisse im Sol und Gel bei gleicher Temperatur dieselben sind.

Eine andere Möglichkeit ist, daß sich bei einer bestimmten Temperatur oder in einem bestimmten Temperaturintervall eine rasche Veränderung in der Hydratation des Sols vollzieht, wodurch dieses imstande ist, ein Gel zu bilden; die Gelbildung selbst würde dann eine sekundäre Erscheinung sein können, die langsam verläuft. Mißt man die D.K. bei einer bestimmten Temperatur, so wird von dem primären Übergang nichts zu spüren sein, weil diese sich in der Zeit vollzieht, die nötig ist, um das Sol die Temperatur des Thermostaten

[8]) In einer vorhergehenden (nicht veröffentlichten) viskosimetrischen Untersuchung fanden wir, daß die Temperatur, bei der ein Agarsol mit meßbarer Geschwindigkeit zu gelatinieren beginnt, einigermaßen von der Konzentration des Sols abhängt (Tabelle VI).

Tabelle VI. Gelatinierungstemperatur bei verschiedenen Agarkonzentrationen.

Konzentration des Sols Proz.	Temp. der beginnenden Gelatinierung in Grad
1	42—41
0,5	41—40
0,25	39—37
0,125	37—35

Obwohl man also von einer scharf definierten Gelatinierungstemperatur nicht sprechen kann, laufen doch die Temperaturen, bei denen die Gelatinierung eintritt, bei verschiedenen Konzentrationen nicht weit auseinander.

annehmen zu lassen. Man wird indes, wenn man die Messungen über einen bestimmten Temperaturintervall hin ausführt, bei der Übergangstemperatur einen Sprung in der D.K.-Kurve finden müssen.

Wir haben eine derartige Reihe von Messungen ausgeführt; man findet die Ergebnisse, ausgedrückt als ΔP, vereinigt in Tabelle VII und Fig. 2.

Tabelle VII. ΔP eines Agarsols bei verschiedenen Temperaturen.

Agarkonzentration $^1/_3$ Proz.									
Temperatur in Grad	30	35	37	38,5	40	41,5	43	45	50
$\Delta P (= P_{Sol} - P_{Lösungsmittel})$	$0{,}0009_4$	10_6	11_4	11_8	12_0	11_8	12_2	12_4	14_0

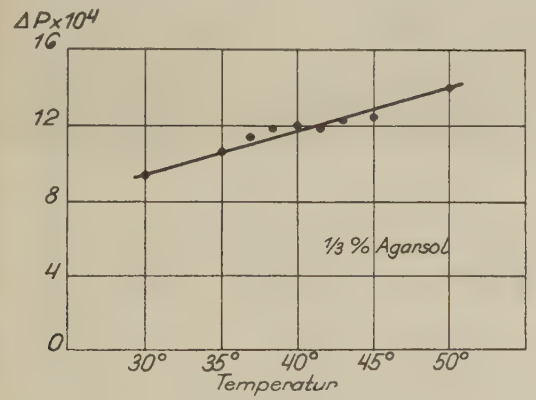


Fig. 2. Änderung von ΔP eines Agarsols mit der Temperatur.

Man sieht, daß die gefundenen Werte sich — vorbehaltlich des Versuchsfehlers, der eine Abweichung von ungefähr 7 Einheiten in der 5. Dezimale von ΔP verursachen kann — gut um eine Gerade ordnen. Von einem Sprung in den dielektrischen Eigenschaften ist zwischen 50 und 30° nichts zu spüren, womit also gleichzeitig unsere oben entwickelte Annahme entfällt. Auf diesem Wege glückt es nicht, eine Veränderung in dem Agarsol nachzuweisen, die als Ursache des Gelatinierungsvorganges betrachtet werden könnte.

7. Zusammenhang zwischen ΔP und der Temperatur.

Auffallend ist in den obenstehenden Zahlen, daß ΔP bei Erhöhung der Temperatur ziemlich stark zunimmt. Wir sollten viel eher das Gegenteil erwarten, weil die Hydratation mit zunehmender Temperatur und somit mit zunehmender Störung der Orientierung durch die Temperaturbewegung abnehmen würde. Es folgt auch aus den Versuchen, daß die relative Viskosität, die als ein Maß für die Hydratation der Teilchen zu betrachten ist, bei Erhöhung der Temperatur sich etwas vermindert[9]). Nach Viskositätsmessungen würde die Hydratation eines Agarsols beim Erwärmen von 30 auf 50° um ungefähr 6 Proz. abnehmen. Wir sehen aber, daß in demselben Temperaturbereich ΔP um beinahe 50 Proz. zunimmt.

Die am nächsten liegende Erklärung ist, daß wir uns hier in einem Dispersionsgebiet der D.K. befinden, also in einem Gebiet, in dem die verschiedenen Teilchen, gehemmt durch die innere Reibung des Mediums, dem Wechsel des Feldes nicht vollständig folgen können. Die Polarisation P ist dadurch weniger hoch, als sie in einem statischen Felde sein würde. Wenn wir nun die Temperatur erhöhen, so daß die innere Reibung abnimmt, so stoßen die Teilchen auf weniger Widerstand, sie können sich vollständiger nach dem äußeren Feld richten und P nähert sich mehr dem maximalen „statischen" Wert.

Wir müssen nun annehmen, daß auch die Erhöhung von P durch die Hydratation („Hydratationseffekt") in dem verwendeten Wellenlängengebiet Dispersion zeigt. Weil die Viskosität von Wasser zwischen 30 und 50° um ungefähr 30 Proz. abnimmt[10]), ist dann eine bedeutende Erhöhung von ΔP mit steigender Temperatur sehr erklärlich.

Mit der Erscheinung einer Dispersion hängt vielleicht auch die Form der D.K.-Konzentrationslinie (Fig. 1) zusammen, die bereits bei den niedrigsten Solkonzentrationen eine deutliche Krümmung zeigt[11]). Wir wissen aus Viskositätsmessungen, daß bei den niedrigen Agarkonzentrationen die Hydratation der Agarteilchen nahezu konstant ist; dies folgt aus der ziemlich gradlinigen Zunahme der Viskosität mit der Agarkonzentration[12]). Wir würden also auch eine lineare Zunahme von ΔP erwarten können. Daß

[9]) H. G. Bungenberg de Jong, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 797 (1928).

[10]) Die Viskosität des Sols wird noch etwas stärker abnehmen; dies ist aber nicht genau zu verfolgen, weil der Temperaturbereich teilweise im Gelgebiet liegt.

[11]) Bei den kleinen Unterschieden der D.K., um die es sich hier handelt, hat die ΔP-Konzentrationslinie vollständig denselben Verlauf. Umrechnung ist somit unnötig.

[12]) H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **28**, 15 (1929).

dies nicht der Fall ist, wird man der mit der Konzentration schnell zunehmenden Viskosität der Sole zuschreiben müssen, die — im Zusammenhang mit der Dispersion — einen erniedrigenden Einfluß auf ΔP ausübt. Hiermit wird also für den konkaven Verlauf der ΔP-Konzentrationskurve eine annehmbare Erklärung erhalten.

Um die Dispersionsverhältnisse genau zu untersuchen, wäre eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Wellenlängen, Konzentrationen und Temperaturen nötig. Wir haben uns nicht weiter auf dieses Gebiet begeben, weil wir unsere Untersuchung in erster Linie nach einer anderen Richtung hin zu erweitern wünschten. Hier steht jedoch noch ein weites Feld für Untersuchungen offen.

8. Verschiedene Agarsorten.

Die Leitfähigkeit der Agarsole bildet bei unserer Untersuchung ein ernstliches Hindernis. Wir haben versucht, diese Leitfähigkeit durch starke Reinigung des Agars herabzusetzen. Es zeigt sich indes, daß man durch lange fortgesetztes Auswaschen bei höherer Temperatur zwar den Aschengehalt erniedrigen kann, daß aber gleichzeitig die „Wirksamkeit" des Agars zurückgeht. Was man durch verminderte Leitfähigkeit des Sols gewinnt, verliert man durch die abnehmende Wirkung auf die D.K.

Die Eigenschaften einer Anzahl Agarpräparate verschiedener Herkunft, und auf verschiedene Weise gereinigt, findet man in Tabelle VIII.

Man sieht aus dieser Tabelle, daß japanischer Agar, eine Woche lang mit immer erneuertem kaltem Wasser ausgewaschen, weithin die stärkste Wirkung auf die D.K. zeigt. Dabei ist die Leitfähigkeit des Sols nur wenig höher als bei den stärker gereinigten Präparaten. Der amerikanische Agar ist weißer im Aussehen und liefert klarere Sole, hat aber eine deutlich geringere Wirkung auf die D.K. (Präparat B ist der Agar, der bei allen übrigen Versuchen verwendet wurde.)

Tabelle VIII. Vergleich einiger Agarpräparate.
Temperatur 40°. Konzentration der Sole 0,5 Proz.

Nr.	Ausgangsprodukt	Art des Auswaschens	Aschengehalt Proz.	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$
I	Japanisches Agar (Bänder)	Mit kaltem Wasser	1,5	1,067
II	Amerikanisches Agar (Flock.)	Stetig mit kaltem Wasser	1,36	1,049
B	Desgleichen	10 Stunden lang mit 24 Liter Wasser bei 48°	1,31	1,045
A	Desgleichen	48 Stunden lang mit 24 Liter Wasser bei 45°	0,88	1,037

Elektrodialyse schien ein gutes Mittel zu sein, um Agar ohne Zersetzung von Elektrolyten zu befreien. Wir füllten die mittelste Kammer eines Elektrodialysators mit einem Agarsol und ließen dies darin zu einem steifen Gel fest werden. Dieser Gelblock kann dann ohne Membrane einer Elektrodialyse unterworfen werden. Während der Dialyse zeigte sich, daß die Stromstärke nicht auf die normale Weise zurückging, sondern einige Tage lang so gut wie konstant blieb (70—80 Milliampere bei einer Spannung von 80—100 Volt). Das Gel wurde dann auf die übliche Weise getrocknet. Das Trocknen verläuft trotz des großen Wassergehalts auffallend schnell; offenbar wird das Wasser nicht stark festgehalten. Das erhaltene Präparat weicht in seinen Eigenschaften stark von anderen Agarsolen ab. Es löst sich bereits unter 100° in Wasser auf; es liefert ein einigermaßen opaleszierendes Sol, das nicht zum Gelatinieren zu bringen ist, sondern nach 24 Stunden Zeichen von Absetzung zeigt. Das Sol reagiert schwach sauer. Der Wassergehalt wurde nicht bestimmt, weil die Masse beim Erwärmen auf 110° teilweise verkohlt. Der Aschengehalt ist 0,30 Proz., also viel niedriger als der von anderen Präparaten. Trotzdem ist die Leitfähigkeit der Sole ungefähr 6mal so hoch wie die von normalen Solen. Weiter ist die D.K. eines $^1/_{16}$proz. Sols gleich der von Wasser, während $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$ bei einem normalen $^1/_{16}$proz. Sol 1,010 beträgt. Aus diesem allen geht deutlich hervor, daß die kolloiden Eigenschaften des Agars durch Elektrodialyse vollständig verändert sind.

Die Erklärung ist nicht schwer zu geben. Bereits von verschiedenen Untersuchern[13]) wurde gefunden, daß bei Agar die „Asche" keine zufällige Beimischung ist, sondern einen integrierenden Bestandteil des Produktes bildet. Man kann Agar vom organisch-chemischen Standpunkt aus als das Kalziumsalz eines schwefelsauren Esters

[13]) C. Neuberg und H. Ohle, Biochem. Z. **125**, 311 (1921). P. Haas, Biochemical J. **15**, 469 (1921). P. Haas und B. Russel-Wels, Biochemical J. **17**, 696 (1923). M. Samec und V. Isajevic, C. R. Acad. Sci. **163**, 1474 (1921); Kolloid-Beih. **16**, 285 (1922). F. Fairbrother und J. H. Mastin, J. chem. Soc. **123**, 1412 (1923). W. F. Hoffmann und R. A. Gortner, J. biol. Chemistry **65**, 371 (1925). H. de Waele, Ann. physiol. physicochim. biol. **5**, 877 (1929).

betrachten. Das Kalziumion kann leicht durch jedes andere Kation ersetzt werden; man braucht dazu nur mit einer Elektrolytlösung auszuwaschen, die dieses Kation im Überschuß enthält. Hierbei bleibt die Fähigkeit zur Gelbildung erhalten. Diese Fähigkeit verschwindet aber, wenn man Agar mit Säuren behandelt und somit Ca^{++} durch H^+ ersetzt. Neutralisiert man die „Agarsäure" mit einer willkürlichen Base, so kehrt das Gelbildungsvermögen zurück. Bei der Elektrodialyse wird nun offenbar Ca^{++} durch H^+ ersetzt; daher stammt die saure Reaktion und die hohe Leitfähigkeit des erhaltenen Sols. Die Verkohlung des Agars beim Erhitzen auf 110° ist vermutlich der Entstehung von freier Schwefelsäure zuzuschreiben.

9. Einfluß von Elektrolyten. Zusammenhang mit dem elektroviskosen Effekt.

Kruyt und Bungenberg de Jong haben ausführlich den Einfluß untersucht, den Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen auf die Viskosität eines Agarsols ausüben. Auf analoge Weise haben wir versucht, den Einfluß von zugefügten Salzen auf die D.K. eines Agarsols zu bestimmen. Hierbei tritt die große Schwierigkeit auf, daß bereits bei einer Salzkonzentration von etwa $^1/_4$ m.aequ. für 1 L. die Grenze der zulässigen Leitfähigkeit erreicht ist. Die Angaben von Kruyt und Bungenberg de Jong lehren uns, daß bei diesen Konzentrationen allein die höherwertigen Salze, vor allem das vierwertige Pt $(Aein)_3(NO_3)_4$, einen merklichen Einfluß auf die Viskosität ausüben[14]). Diesen Einfluß finden wir aber im Verlauf der D.K. nicht vor; in Tabelle IX sind die betreffenden Ergebnisse, an drei verschiedenen Solen erhalten, wiedergegeben.

Tabelle IX. Einfluß von $Pt(Aein)_3(NO_3)_4$ auf die D.K. eines Agarsols.
Temperatur 40°; 0,25proz. Agarsol.

Konz. des Pt-Salzes in m.aequ. für 1 Liter	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$		
—	1,026	1,027	1,027
$^1/_8$	1,025	—	—
$^1/_4$	1,027	1,028	1,029

Wir sehen also eher eine kleine Erhöhung der D.K. mit zunehmender Salzkonzentration. Hierbei müssen wir in Betracht ziehen, daß eine Lösung des Salzes allein anscheinend bereits eine etwas höhere D.K. besitzt als Wasser, so daß offenbar das Salz selbst einigermaßen erhöhend auf die D.K. wirkt. Setzen wir dies in Rechnung, so zeigt sich, daß die D.K. durch Zufügung des Salzes sich nicht ändert.

Kruyt und Bungenberg de Jong schrieben die Erniedrigung der Viskosität einer Abnahme der elektrischen Ladung der Teilchen (elektroviskoser Effekt), nicht einer Abnahme der Hydratation zu. Weil nun die D.K. des Sols nach unseren Versuchen vor allem mit der Hydratation zusammenhängt, ist es begreiflich, daß wir diesen Effekt bei unseren Messungen nicht wieder finden. Umgekehrt kann man unser negatives Resultat als eine Stütze für die Auffassung von Kruyt und Bungenberg de Jong (die u. a. von Pauli und Valkó[15]) bestritten worden ist) auffassen.

Um indes mit Sicherheit schließen zu können, ob die D.K. durch den elektroviskosen Effekt beeinflußt wird oder nicht, würden Messungen bei höheren Salzkonzentrationen und mit größerer Genauigkeit nötig sein, als in der vorliegenden Untersuchung möglich war. Derartige Untersuchungen sind im Gange und sollen in Mitteilung IV dieser Reihe mitgeteilt werden.

Wir haben noch eine Reihe von Messungen mit anderen Salzen ausgeführt. Die festgestellten Einflüsse der Elektrolytzufügung auf die D.K. erwiesen sich aber als so gering und die Abweichungen durch Unterschied in der Leitfähigkeit sind verhältnismäßig so störend, daß wir daraus keine einigermaßen zuverlässigen Schlußfolgerungen ziehen können. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, im allgemeinen festzustellen, daß Elektrolyte in Konzentrationen bis zu $^1/_4$ m.aequ. für 1 L. die D.K. eines Agarsols kaum oder nicht beeinflussen.

In der Literatur finden wir eine Mitteilung über die D.K. von Agarsolen. Marinesco[16]), der bei einer Wellenlänge von 6,5 m arbeitete, teilt hierüber folgendes mit: „La constante diélectrique des solutions préparées vers 45—60° croît énormément avec la concentration. Ainsi pour 3 % on trouve, $\varepsilon = 167$. Au contraire, dans les solutions préparées á l'ébulition l'agar-agar diminue la constante diélectrique de l'éau; dans ces conditions on obtient par exemple pour 0,3 %, $\varepsilon = 69{,}5$." — M. nimmt an, daß die hohe D.K. verursacht wird durch ein permanentes elektrisches Moment der Agarteilchen, während beim Kochen diese Teilchen vernichtet werden sollen.

[14]) H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **28**, 26 (1929).

[15]) W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 610.

[16]) N. Marinesco, J. chim. physique **28**, 83 (1931).

Wir wissen nicht, welche Agarsorte bei 45—60° in Lösung zu bringen ist; M. teilt nichts über das verwendete Präparat mit. Was die gefundenen anomal hohen D.K.-Werte betrifft, so müssen wir bedenken, daß die Leitfähigkeit eines 3proz. Sols, sogar bei Verwendung eines gut gereinigten Agarpräparates, beträchtlich ist. In der Dissertation des einen von uns[17]) ist auseinandergesetzt worden, daß dies bei der von Marinesco verwendeten Meßmethode zu Fehlern Veranlassung geben muß. Die so gefundenen Werte von ε unterliegen also Bedenken.

II. Gelatinesol und -gel.

1. Das verwendete Material.

Die nun folgenden Versuche sind mit einem isoelektrischen Gelatinepräparat ausgeführt worden, das uns Herr Dr. A. H. A. de Willigen zur Verfügung gestellt hatte. Es war von ihm wie folgt bereitet worden: Ausgegangen wurde von der besten Qualität Gelatinepulver der Lijm- en Gelatinefabriek Delft. Diese wurde auf die bekannte Weise nach Loeb[18]) mit Salzsäure behandelt und dann einer Elektrodialyse nach Knaggs[19]) unterworfen. Man bringt ein 10proz. Gel in die Mittelkammer eines Elektrodialysators und dialysiert ohne Membrane gegen strömendes destilliertes Wasser. Sobald die Stromstärke nicht mehr sinkt, wird die Dialyse noch zwei Tage lang gegen doppelt destilliertes Wasser fortgesetzt. Zu dem Gel wird etwas Thymol als fäulniswidriges Mittel zugefügt. Das Gel wurde auf Glasplatten getrocknet. Das Präparat besaß einen Wassergehalt von 13,7 Proz. Der wahre Aschengehalt war schwer zu bestimmen, weil der Verbrennungsrest in der Hauptsache aus kleinen Glasstückchen bestand, die bei der Reinigung durch die Gelatine aufgenommen waren. (Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Gelatine beim Eintrocknen auf Glasplatten daraus Glasteilchen herauszieht.)

Die Sole wurden bereitet durch Aufweichen einer abgewogenen Menge Gelatine in der nötigen Menge Wasser und anschließendes Erwärmen während einer halben Stunde auf 60°. Sie wurden in einem Thermostaten bei 40° aufbewahrt. Die für eine Reihe Messungen verwendeten Lösungen wurden stets aus einem frischen Vorratssol bereitet.

Die Sole besitzen ein p_H von 4,7. Die Leitfähigkeit eines 1proz. Sols beträgt ungefähr 10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1}; das ist etwas mehr als die Leitfähigkeit des destillierten Wassers, mit dem das Sol bereitet ist.

2. D.K. und Solkonzentration.

Ebenso wie bei Agar haben wir zuerst geprüft, wie die D.K. eines Gelatinesols sich mit der Konzentration ändert (Tabelle X und Fig. 3).

Tabelle X. D.K. von isoelektrischen Gelatinesolen. Temperatur 40°.

Konz. an Gelat. Proz.	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	ΔP $(= P_{Sol} - P_{Wasser})$
0,125	1,014	$0{,}0005_3$
0,25	1,026	$0{,}0010_0$
0,5	1,046	$0{,}0017_1$
1,0	1,092	$0{,}0032_7$
1,5	1,136	$0{,}0046_5$
2,0	1,182	$0{,}0059_7$

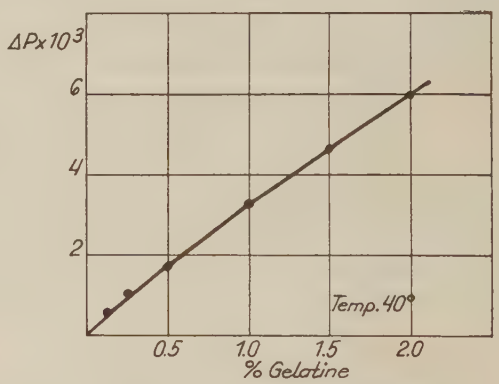


Fig. 3. ΔP von Gelatinesolen.

Wir stellen auch hier eine Zunahme der D.K. mit der Konzentration fest, die noch deutlicher in Erscheinung tritt als bei den Agarsolen, weil diesmal wegen der geringen Leitfähigkeit auch höher konzentrierte Sole der Messung zugänglich werden.

Weiter sehen wir, daß die ΔP-Konzentrationskurve anders als bei Agar wenig von der Gradlinigkeit abweicht. Dies war zu erwarten, zumal bei zunehmender Konzentration die Viskosität eines (isoelektrischen) Gelatinesols im Verhältnis viel weniger steigt als die eines Agarsols[20]).

Die Krümmung der ΔP-Konzentrationslinie, die wir oben (S. 69) mit der zunehmenden Viskosität des Sols in Beziehung brachten, wird daher

[17]) P. J. Denekamp, Diss. Utrecht 1933, 50.
[18]) J. Loeb, J. Amer. chem. Soc. **44**, 213 (1922).
[19]) J. Knaggs, A. B. Manning und S. B. Schrijver, Biochemical J. **17**, 483 (1923).

[20]) Zum Vergleich die folgenden Zahlen (40°):

	Rel. Viskosit. $(\eta_{Sol} : \eta_{Wasser})$
1 proz. Agarsol	3,35
1 proz. Gelatinesol (isoelektrisch) . . .	1,40

bei Gelatinesolen auch geringer sein als bei Agarsolen.

3. Sol und Gel haben nicht dieselbe D.K.

Alsdann haben wir untersucht, ob die D.K. während des Gelatinierens einer Änderung unterliegt. Hierzu wurde ein warmes 1 proz. Gelatinesol in den Flüssigkeitskondensator gebracht, der auf einer Temperatur von 20°, also unterhalb der Gelatinierungstemperatur, gehalten wurde. Bei verschiedenen Zeitpunkten wurde die D.K. gemessen (Tabelle XI, Fig. 4).

Tabelle XI. D.K. eines gelatinierenden Gelatinesols. Temperatur 20°; 1 proz. Gelatinesol (isoelektrisch).

Zeit nach der Füllung in Minuten . . .	7	11	18	24	32	39	48	56	71
$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	1,064	1,062	1,059	1,056	1,054	1,052	1,050	1,049	1,048

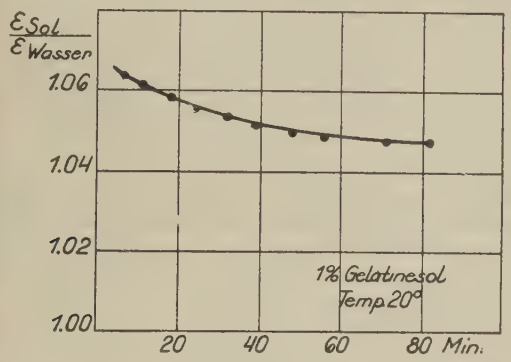


Fig. 4. Dielektrische Konstante eines gelatinierenden Gelatinesols.

Nach Ablauf des Versuchs ist der Inhalt des Kondensators deutlich steif und trübe.

Wir sehen, daß ganz anders als beim Agarsol, die D.K. während des Gelatinierens stark sinkt. Gleichzeitig wird wahrgenommen, daß die Leitfähigkeit des Sols langsam aber deutlich abnimmt. Wir werden später sehen, daß die Verminderung der Leitfähigkeit ebenso wie die Trübung allein bei isoelektrischen Solen auftritt; die Abnahme der D.K. finden wir aber in allen Fällen vor, auch bei nichtisoelektrischen Solen.

Wie müssen wir die Senkung der D.K. erklären? — Wir können an ein chemisches Gleichgewicht denken, das sich bei Änderung der Temperatur verschiebt und mit meßbarer Geschwindigkeit einstellt. Diese Verschiebung würde dann die D.K. beeinflussen können und möglicherweise auch die Ursache der eintretenden Gelatinierung sein. Diese Annahme liegt um so mehr auf der Hand, weil bekannt ist, daß Gelatinesole in demselben Temperaturgebiet Mutarotation aufweisen.

Um dies zu prüfen, haben wir die D.K. von Sol und Gel in dem Temperaturgebiet gemessen, in dem beide beständig sind. Dieses Gebiet ist freilich bei Gelatine viel kleiner als bei Agar, aber doch deutlich vorhanden. Das Ergebnis ist folgendes (Tabelle XII):

Tabelle XII. Unterschied in der D.K. zwischen Gelatinesol und Gelatinegel. Temp. 25°; 1 proz. Gelatinesol (isoelektrisch).

Zeit in Minuten		5	10	15	20
$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	Sol	—	1,075	1,075	1,075
	Gel	1,055	1,055	1,056	1,056

Wir sehen somit, daß wir bei 25° für Sol und Gel sehr verschiedene Werte der D.K. finden, die aber beide konstant sind. Dies ist nach Lage der Dinge nicht mit der Vorstellung eines chemischen Gleichgewichts, das sich mit meßbarer Geschwindigkeit einstellt, zu vereinbaren. Aus diesem Versuch folgt viel eher, daß die Veränderung der D.K. mit dem Gelatinierungszustand selbst zusammenhängt.

Die einfachste Annahme ist dann, daß die Gelatineteilchen selbst ein permanentes elektrisches Moment tragen und somit im Solzustand einen Beitrag zu der Orientierungspolarisation P_o liefern, in dem Gelzustand dagegen nicht mehr frei drehbar sind, wodurch ihr Beitrag zu P_o entfällt. Während des Gelatinierens muß dann die D.K. allmählich abnehmen, wie in der Tat beobachtet wird.

Bei einem Gelatinesol wird also die gesamte Erhöhung der D.K. offensichtlich durch zwei Einflüsse verursacht: Erstens durch Hydratation (ebenso wie bei Agar), zweitens durch die Polarität der Teilchen selbst. Obwohl ein Gelatinesol offensichtlich viel weniger hydratisiert ist als ein Agarsol von gleicher Konzentration, wird durch den Dipoleffekt die D.K. des Gelatinesols doch wieder ungefähr ebenso hoch wie die des Agarsols.

Allein Teilchen mit einem sehr großen Moment sind imstande, die D.K. von Wasser in diesem Maße zu erhöhen. Die Annahme eines derartig großen Momentes in Gelatineteilchen scheint aber nicht allzu gewagt im Hinblick auf die enge Beziehung zwischen der Gelatine und den Amino-

säuren, welche in Wasser als stark polare Zwitterionen vorliegen. Offenbar müssen wir die Gelatineteilchen im gewissen Sinne ebenfalls als Zwitterionen auffassen, aber von kolloiden Abmessungen[21]).

4. D.K. und ΔP des Sols in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wir haben keine besonderen Messungen über die Abhängigkeit von ΔP eines Gelatinesols von der Temperatur ausgeführt. Wir können aber aus den vorhergehenden Messungen die folgenden Zahlen entnehmen (Tabelle XIII):

Tabelle XIII. ΔP eines Gelatinesols bei verschiedenen Temperaturen.

1proz. Gelatinesol (isoelektrisch).

Temperatur Grad	entnommen der Tabelle	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	ΔP $P_{Sol} : P_{Wasser}$
20	XI	1,068	$0{,}0023_7$
25	XII	1,075	$0{,}0025_4$
40	X	1,092	$0{,}0032_7$

Wir sehen, daß ΔP mit der Temperatur zunimmt, ebenso wie dies bei einem Agarsol der Fall ist (Tabelle VII, Fig. 2) und ungefähr in demselben Maße. Wir haben es also anscheinend auch hier mit Dispersion zu tun. Diese kann zum Teil durch den Hydratationseffekt (ebenso wie bei Agar) verursacht werden. Es ist aber sehr gut möglich, daß bei der verwendeten Wellenlänge auch die polaren Gelatineteilchen Dispersion verursachen. Errera[22]) fand, daß andere Eiweißstoffe (Hämoglobin, Glutin, Ovalbumin, Seralbumin) ein Dispersionsgebiet bei Wellenlängen zwischen 100 und 10000 m besitzen; vermutlich wird also Gelatine sich ungefähr ebenso verhalten.

5. Möglicher Einfluß von Zersetzungsprodukten.

Auch im Falle von Gelatine ist eine Kontrolle erforderlich, ob es nicht die Abbauprodukte der Gelatine sind, die die Erhöhung der D.K. zustande bringen. Diese würden während des Auflösens der Gelatine entstanden sein müssen, zumal das Ausgangspräparat solange ausgewaschen war, daß dies keine löslichen Zersetzungsprodukte mehr enthalten konnte. Um dies zu verfolgen, haben wir, ebenso wie bei Agar, ein Sol auf 100° erwärmt, von Zeit zu Zeit einen Teil herauspipettiert und davon (bei 40°) die D.K. bestimmt (Tabelle XIV).

Tabelle XIV.

Zersetzung eines Gelatinesols bei 100°.

Temp. 40°; 1proz. Gelatinesol (isoelektrisch).

Kochzeit i. Min.	0	15	30	60	90
$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	1,096	1,101	1,105	1,108	1,112

Nach 90 Minuten Kochzeit hat das Sol sein Gelbildungsvermögen zum guten Teil verloren, woraus sich ergibt, daß die Gelatine zu einem bedeutenden Teil abgebaut ist.

Wir sehen, daß die D.K. bei zunehmender Zersetzung steigt. Dies ist begreiflich, zumal vermutlich Aminosäuren gebildet werden, die stark erhöhend auf die D.K. wirken. Bei der viel niedrigeren Temperatur, bei der die Auflösung der Gelatine stattfindet (60°), kann die Zersetzung aber noch nicht beträchtlich sein, so daß die bei gewöhnlichen Solen beobachtete Erhöhung der D.K. nicht — oder nur zu einem sehr kleinen Teil — Abbauprodukten zugeschrieben werden kann.

Gleichartige Versuche mit übereinstimmendem Ergebnis sind von Marie und Marinesco[23]) aufgeführt worden.

6. Vergleich mit den Resultaten von anderen Untersuchern.

In der neueren Literatur finden wir einzelne zerstreute Angaben über die D.K. von Gelatinesolen und Gelen, die wir im Zusammenhang mit dem Vorstehenden behandeln wollen.

Fricke und Havestadt[24]), die ebenfalls mit einer Brückenmethode (Wellenlänge 450 m) arbeiteten, untersuchten die D.K. eines 1,8proz. Gelatinesols bei 18°. Sie fanden, daß $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$ während des Gelatinierens zuerst schnell, dann langsamer abnimmt von 1,175 auf 1,112 (nach 24 Stunden). Dies stimmt wenigstens qualitativ vollständig mit unseren eigenen Beobachtungen überein. Aus den Angaben von F. und H. ergibt sich auch, daß der Widerstand des Sols zunahm, aber nur äußerst wenig. Dies stimmt gut mit dem angegebenen p_H von 5,2 überein; das verwendete Sol befand sich also wahrscheinlich einigermaßen vom isoelektrischen Punkt entfernt, in welchem Falle — auch nach unseren eigenen Messungen — während des Gelatinierens der Widerstand nicht oder nur sehr wenig zunimmt.

[21]) Zu einer übereinstimmenden Schlußfolgerung kamen aus anderen Gründen: L. J. Harris, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **97**, 364 (1924); A. E. Stearn, J. physic. Chem. **34**, 973, 981 (1930); H. H. Weber, Biochem. Z. **218**, 1 (1930).

[22]) J. Errera, J. chim. physique **29**, 577 (1932).

[23]) Ch. Marie und N. Marinesco, J. chim. physique **27**, 237 (1930); Kolloid-Z. **58**, 285 (1932).

[24]) R. Fricke und L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 120 (1931).

Nach Abschluß unserer Untersuchung wurden noch Angaben von A. und B. Piekara[25]) veröffentlicht, die isoelektrische Gelatinesole mit Hilfe einer Resonanzmethode bei einer Wellenlänge von 200—300 m untersuchten; ihre Ergebnisse, betreffend die D.K. von Sol und Gel, ebenso die Änderung der Leitfähigkeit während des Gelatinierens stimmen mit den von uns erhaltenen vollständig überein.

Auch Ferguson, Malone und Case[26]), die Messungen bei niederen Wellenlängen (7—47 m) ausführten, fanden eine Erhöhung der D.K. von isoelektrischen Gelatinelösungen über die von Wasser, wenn auch die Größe dieser Erhöhung geringer war als die, welche von uns bei höheren Wellenlängen beobachtet wurde.

Andere Messungen stehen, oberflächlich betrachtet, im Widerspruch mit diesen Ergebnissen. So fand Fürth[27]), daß bei einer Wellenlänge von 76 cm die D.K. eines Gelatinesols beträchtlich niedriger ist als die von Wasser. Kistler[28]), der bei einer Wellenlänge von 32,7 cm arbeitete, fand dasselbe (Tabelle XV).

Tabelle XV. D.K. von Gelatinesolen bei hoher Frequenz.

	Kistler $\lambda = 32{,}7$ cm		Fürth $\lambda = 76$ cm	
Gelatinekonz. in Proz.	0,55	1,1	1,9	4,8
$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	0,990	0,980	0,919	0,838

Kistler findet gleichzeitig, daß kein Unterschied in der D.K. zwischen Sol und Gel besteht.

Eine Brücke zwischen diesen auf den ersten Blick nicht zu vereinigenden Gruppen von Angaben wird durch die Beobachtungen von Cavallaro[29]) geschlagen, die ebenfalls nach Abschluß unserer eigenen Untersuchung veröffentlicht wurden. C. bestimmte auch wieder mit einer Resonanzmethode die D.K. von isoelektrischen Gelatinelösungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge in dem Gebiet von 4,7 bis 21,8 m und von der Temperatur. Es zeigt sich, daß bei der kleinsten Wellenlänge alle Werte niedriger sind als die von Wasser, aber bei den größten Wellenlängen höher. Es kann also für jede Temperatur eine Wellenlänge angegeben werden, bei der Sol und Lösungsmittel dieselbe D.K. besitzen; diese beträgt bei 20° ungefähr 10 m, bei 37° 7,7 m.

Hieraus ergibt sich, daß die soeben genannten Messungen von Ferguson und Mitarbeitern noch gerade bei Wellenlängen stattfanden, bei denen ε_{Sol} höher ist als ε_{Wasser}; aus ihren Resultaten ergibt sich indes, daß das Maß der Erhöhung stark zunimmt mit zunehmender Wellenlänge.

Der Grund für den auffälligen Unterschied im Ergebnis zwischen den Versuchen von Fricke und Havestadt, Ferguson und Mitarbeitern und unseren einerseits, und Fürth und Kistler anderseits, liegt also in der Tatsache, daß die letztgenannten Versuche bei 50—1000mal so hohen Frequenzen ausgeführt worden sind als die erstgenannten.

Die Periode des Feldes ist hier sicher viel kleiner als die Relaxationszeit der kolloiden Teilchen, die also weder im Sol noch im Gel Gelegenheit haben, sich nach dem äußeren Feld zu richten. Die Teilchen verhalten sich, als wenn sie nicht polar wären; daher kommt es, daß ε_{Sol} und ε_{Gel} bei dieser Frequenz gleichgefunden werden.

Wenn es allein bei der Ausschaltung des Dipoleffektes bliebe, so würde man doch noch eine erhöhte D.K. infolge der Hydratation erwarten können. Wir sehen aber im Gegenteil, daß die Sole bei dieser Frequenz eine niedrigere D.K. besitzen als Wasser. Dies läßt vermuten, daß der Hydratationseffekt ebenfalls Dispersion zeigt, also bei großen Wellenlängen die D.K. erhöht wird, dies aber bei kleinen Wellenlängen nicht mehr tut. Ein derartiges Verhalten ist auch vom theoretischen Standpunkt aus wahrscheinlich. Experimentell haben wir eine Andeutung nach dieser Richtung hin in den von uns festgelegten Dispersionserscheinungen bei Agarsolen (bei denen ja allein die Hydratation eine Rolle spielen kann).

Wenn also bei hohen Frequenzen der Dipoleffekt ausgeschaltet ist, und auch der Hydratationseffekt verschwindet, wird die Gelatine — die sich jetzt wie ein nichtpolarer Stoff verhält — einen erniedrigenden Effekt auf die D.K. ausüben. Auf diese Weise werden die Ergebnisse von Fürth und Kistler erklärt. Das Dispersionsgebiet der D.K. von Gelatinesolen erstreckt sich also wenigstens über einen Wellenlängenbereich von 5—300 m.

Marinesco[30]) hat gleichfalls eine Reihe von Angaben über die D.K. von Gelatinesolen veröffentlicht. Bei Wellenlängen von 1,7—1,9 m

[25]) A. Piekara und B. Piekara, C. R. Acad. Sci. **198**, 803 (1934); Kolloid-Z. **73**, 273 (1935).

[26]) A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. Chem. Physics **2**, 94 (1934).

[27]) R. Fürth, Ann. Physik **70**, 63 (1923); siehe dazu die demnächst erscheinende 3. Abhandlung der vorliegenden Reihe.

[28]) S. S. Kistler, J. physic. Chem. **35**, 815 (1931).

[29]) K. Cavallaro, Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. **9**, 925 (1934); Arch. sci. biol. (Ital.) **20**, 572 (1934).

[30]) N. Marinesco, J. chim. physique **28**, 51, 233 (1931); C. R. Acad. Sci. **188**, 1163 (1929); **192**, 625 (1931).

fand er ebenso wie Fürth und Kistler eine Erniedrigung der D.K.; die Zahlen für das isoelektrische Sol stimmen gut mit denen von Fürth überein. Bei einer größeren Wellenlänge (λ=6,5 m) fand er aber eine erhöhte D.K., die anfangs linear mit der Konzentration zunimmt. Von einer Gelatinekonzentration von 1,5 Proz. ab findet er alsdann eine scharfe Abnahme; die D.K. eines zweiprozentigen Sols ist bereits niedriger als die von Wasser. Marinesco erklärt diesen Verlauf durch die Annahme, daß bei der letztgenannten größten Wellenlänge die polaren Gelatineteilchen Zeit haben, sich nach dem äußeren Feld zu richten, so daß unter ihrem Einfluß die D.K. erhöht wird. Bei der Konzentration von 1,5 Proz. werden dann (plötzlich) nichtpolare Doppelteilchen gebildet werden, wodurch die D.K. abnimmt. M. vermutet hier die „passage d'une limite de métastabilité", doch versäumt er mitzuteilen, wie er sich dieses näher vorstellt.

Wir sind geneigt, die ganze von M. angegebene Erklärung in Zweifel zu ziehen, besonders weil er an anderer Stelle mitteilt, daß er bei λ = 6,5 m keinen Unterschied in der D.K. zwischen Sol und Gel findet. Er erklärt dies durch die Annahme, daß das Gel durch die nicht polaren Doppelteilchen aufgebaut wird. Wahrscheinlicher ist es, daß man sich bei dieser Wellenlänge noch weit unterhalb des Dispersionsgebietes der Gelatineteilchen befindet. Mit Sicherheit ist dies nicht zu sagen, weil vollständige Dispersionskurven für Gelatine nicht bekannt sind und überdies die Effekte von Polarität der Teilchen und Hydratation sich gegenseitig überlagern. Errera (loc. cit.) fand aber für andere Eiweißstoffe, daß das Dispersionsgebiet sich bei viel größeren Wellenlängen (über 100 m) befindet. Hierdurch wird es wohl sehr unannehmbar, daß die von M. gefundene Erhöhung der D.K. mit der Polarität der Teilchen zusammenhängt.

Viel wahrscheinlicher ist, daß die beobachtete Dispersion der D.K. zustande gebracht wird durch die Hydratation der Teilchen. Wir sahen bereits, daß bei langen Wellen die Hydratation von Agar und Gelatine die D.K. der Sole erhöht, daß man aber bei Benutzung sehr kurzer Wellen eine Erniedrigung findet; der Übergangspunkt befindet sich gerade bei Wellenlängen in der Größenordnung von 5—20 m (Cavallaro, loc. cit.). (Auch Wyman[31]) findet für Zeinsole, daß bei 50° die Erniedrigung der D.K. bei Wellenlängen über 4 m allmählich einer Erhöhung Platz macht; bei einer Temperatur von 25° liegt der Übergang bei λ = etwa 25 m.) Marinesco stellt übrigens fest, daß bei einer Wellenlänge von 6,5 m die Dispersion noch nicht beendet ist; zwischen 6,5 m und 75 m Wellenlänge findet er noch eine weitere Zunahme der D.K. Dies stimmt mit unserer eigenen Schlußfolgerung überein, daß sogar bei der von uns verwendeten Wellenlänge von 260 m noch Dispersion besteht.

Die scharfe Abnahme in der D.K., die Marinesco oberhalb einer gewissen Solkonzentration wahrnahm, ist schwer als wirklich aufzufassen. Erstens ist ein derartig abgebrochener Verlauf an sich vollkommen unannehmbar; zweitens finden wir bei unserer eigenen, mindestens ebenso genauen Messungen nicht die geringste Andeutung einer Diskontinuität. Höchstens kann man mit zunehmender Konzentration eine allmähliche Krümmung der ε-K-Linie in der Richtung der K-Achse annehmen. Übrigens wird man den gefundenen Verlauf Fehlern infolge der mit der Konzentration zunehmenden Leitfähigkeit der Lösungen zuschreiben müssen. Daß die Versuchsmethode von M. bei einigermaßen leitenden Medien versagen muß, ist in der Dissertation[32]) des einen von uns auseinandergesetzt worden. Es ist sogar die Frage, ob man die anfängliche Steigung der D.K., die auffallend stark ist, nicht ebenfalls auf Rechnung derartiger Fehler setzen muß. Wie bereits gesagt, treffen wir in keiner einzigen der zahlreichen Veröffentlichungen von M. Angaben an über Kontrollversuche, die uns ein gewisses Bild über das Maß der Zuverlässigkeit der Ergebnisse geben könnten, besonders für leitende Lösungen. Wir müssen daher gegenüber den Angaben von M. und den darauf begründeten Schlußfolgerungen einige Vorsicht anwenden.

7. D.K. in Abhängigkeit von p_H.

Es ist nun wichtig zu prüfen, wie die D.K. eines Gelatinesols bei Variation des p_H sich ändert. Nach Lage der Dinge müssen wir uns auf das p_H-Gebiet in der Umgebung des isoelektrischen Punktes beschränken; denn bei stärkeren Abweichungen der p_H wird die Leitfähigkeit der Sole derart, daß Messungen unmöglich sind.

Zuverlässige p_H-Werte dieser Medien sind nicht leicht zu erhalten. Das geringe Leitvermögen, das die Messung der D.K. erleichtert, bildet für die potentiometrische p_H-Bestimmung gerade ein ernstes Hindernis. Wir haben geglaubt, mit einer orientierenden p_H-Bestimmung auf kolorimetrischem Wege auszukommen. Als Indikatoren wurden Bromkresolblau und Chlorphenolrot, als Pufferlösungen die Zitronensäure-

[31]) J. Wyman, J. biol. Chemistry **90**, 443 (1931).

[32]) P. J. Denekamp, Diss. (Utrecht 1933), 50.

Natriumphosphat-Gemische nach Mc Ilvaine[33]) verwendet. Die Ergebnisse findet man in Tabelle XVI.

Hierdurch erhalten wir einen Eindruck von der p_H-Variation bei Zusatz bestimmter Mengen Säure und Alkali. Bei den hier folgenden Versuchen begnügen wir uns stets mit der Angabe der Konzentration an Salzsäure oder Natronlauge. Die Ausführung einer Reihe D.K.-Messungen läßt nämlich keine Zeit dazu, um parallel dazu das p_H der Sole zu messen.

Tabelle XVI. p_H von Gelatinesolen.
Gelatinekonzentration 1 Proz.

Konzentration an HCl oder NaOH	p_H
1 m.aequ. HCl	4,3
0,5 m.aequ. HCl	4,4
—	4,7
0,5 m.aequ. NaOH	4,9
1 m.aequ. NaOH	5,1

In Tabelle XVII und Fig. 5 sind die Ergebnisse der D.K.-Messungen wiedergegeben.

Tabelle XVII. D.K. eines Gelatinesols bei verschiedenem p_H.
Temperatur 40°; Gelatinekonzentration 1 Proz.

Nr.	Konzentration an HCl oder NaOH	$\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$	ΔP $(= P_{Sol} - P_{Wasser})$
1	1 m.aequ. HCl	1,091	$0{,}0032_5$
2	0,75 m.aequ. HCl	1,093*)	$0{,}0033_3$
3	0,5 m.aequ. HCl	1,095	$0{,}0033_7$
4	— — —	1,098	$0{,}0035_0$
5	0,5 m.aequ. NaOH	1,104	$0{,}0036_8$
6	0,75 m.aequ. NaOH	1,108	$0{,}0037_9$
7	1 m.aequ. NaOH	1,112	$0{,}0039_3$

*) Dieser Wert wurde wegen nicht vollständiger Kompensation der Leitfähigkeit (vgl. 2. Mitteilung) korrigiert.

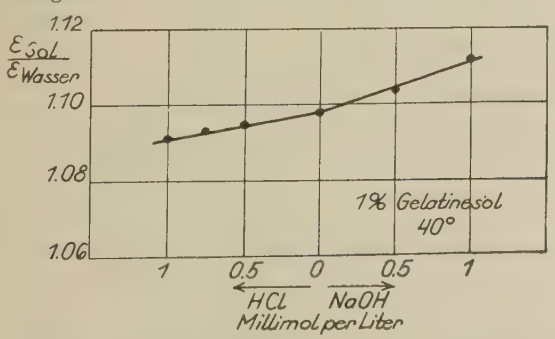


Fig. 5. Dielektrische Konstante von Gelatinesolen bei verschiedenem p_H.

[33]) Vgl. Chemisch Jaarboekje **1930**, 106.

Aus den obenstehenden Zahlen ergibt sich, daß die D.K., wenn auch nicht sehr stark, so doch deutlich mit dem p_H sich ändert. Was uns zuerst auffällt, ist, daß die D.K. beim isoelektrischen Punkt kein Minimum oder Maximum aufweist, im Gegensatz zu den meisten anderen Eigenschaften eines Gelatinesols (Viskosität, Trübung des Gels, kataphoretische Geschwindigkeit der Teilchen). Wohl ist das Gefälle der Kurve im sauren Gebiet deutlich geringer als im alkalischen Gebiet. Die Genauigkeit der Messungen läßt nicht zu, daraus zu schließen, ob im isoelektrischen Punkt wirklich ein Knick in der D.K.-Linie vorhanden ist oder nur eine Krümmung.

Man würde glauben können, daß dieser Verlauf durch die eine oder andere Änderung des Sols während der Dauer der Messungen verursacht wurde. Dies kann aber nicht der Fall gewesen sein, weil die Messungen nicht in der oben angegebenen Reihenfolge, sondern in einer ganz anderen, nämlich nacheinander nach den Nummern 4, 1, 7, 3, 5, 2, 6, 1 (doppelt) ausgeführt worden sind. Eine zweite Messungsreihe, in anderer Reihenfolge ausgeführt, lieferte vollständig übereinstimmende Ergebnisse.

Zum guten Verständnis des folgenden sei hier bereits auf die mögliche Erklärung dieses Verlaufs der Kurve hingewiesen:

Aus Viskositätsmessungen folgt zuerst, daß die Hydratation eines Gelatinesols im isoelektrischen Punkt ein scharfes Minimum zeigt. Dieses Minimum wird sich also auch in dem Verlauf der D.K. wiederspiegeln müssen.

Anderseits ist es klar, daß, wenn wir die Gelatineteilchen als Zwitterionen auffassen dürfen, die Polarität dieser Teilchen im isoelektrischen Punkt maximal sein wird. Denn im isoelektrischen Sol sind ja die Teilchen ungeladen (Kataphoresegeschwindigkeit = 0), und somit ist die Konzentration an Zwitterionen maximal. Fügt man Salzsäure oder Natronlauge zu, so werden die Teilchen einseitig neutralisiert, wodurch sie ihren Charakter als elektrischer Dipol verlieren. Man kann dies wie folgt schematisch darstellen:

$$^+H_3N \cdot G \cdot COO^- + H^+ \rightleftarrows {}^+H_3N \cdot G \cdot COOH$$
$$^+H_3N \cdot G \cdot COO^- + OH^- \rightleftarrows H_2N \cdot G \cdot COO^- + H_2O$$

Zwitterion (polar) Ion (nicht polar)

(G bedeutet „Gelatinerest").

Der Hydratationseffekt muß also im isoelektrischen Punkt ein Minimum in der p_H-ε-Kurve verursachen, der Dipoleffekt dagegen ein Maximum. Die wirkliche Kurve wird das Ergebnis der Überlagerung der beiden Effekte sein; diese scheint zu einer Kurve ohne Maximum oder Minimum, aber mit einem Knick im isoelektri-

schen Punkt zu führen. Dieser kommt offenbar zustande, weil der Verlauf von beiden oder von einem von beiden Effekten gegenüber dem isoelektrischen Punkt nicht völlig symmetrisch ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn die „saure Dissoziationskonstante" der Gelatine nicht gleich der „basischen Dissoziationskonstante" ist.

Um diese Erklärung zu prüfen, suchen wir nach einer Möglichkeit, einen von den beiden Effekten auszuschalten. Das geeignetste Mittel dazu ist, die Sole gelatinieren zu lassen, wodurch der Dipoleffekt abnimmt, sofern er nicht ganz verschwindet. Wir haben somit die D.K. von Solen von verschiedenem p_H bei einer Temperatur untersucht, bei der sie ziemlich schnell fest werden (15°). Die Ergebnisse sind wiedergegeben in Fig. 6. Die Zeit ist stets von dem Augenblick an gerechnet, in dem das warme Sol in den Flüssigkeitskondensator gebracht wurde, der sich bereits bei 15° in dem Wasserbad befand. Die erste Messung wurde ausgeführt, sobald der Temperaturaustausch stattgefunden hatte; dies war daran festzustellen, daß sich der Widerstand des Gefäßes nicht oder nur noch wenig mehr änderte.

Das gefundene Verhalten paßt ganz in den Rahmen unserer Annahmen. Extrapolieren wir die Kurven auf die Zeit 0, so finden wir die Reihenfolge, wie wir sie bei höherer Temperatur antrafen (Fig. 5), nämlich zunehmende D.K. mit zunehmendem p_H, so daß die Kurve für das isoelektrische Sol in die Mitte zu liegen kommt. Nach längerer Zeit finden wir eine ganz andere Reihenfolge,

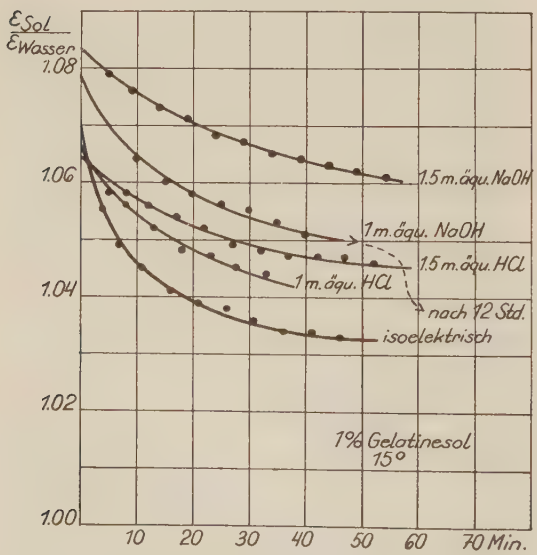


Fig. 6. Dielektrische Konstante von gelatinierenden Gelatinesolen bei verschiedenem p_H.

nämlich die Kurve für das isoelektrische Sol am niedrigsten und darüber die für die anderen Sole. Es zeigt sich also, daß bei (teilweiser) Ausschaltung des Dipoleffektes durch Gelatinierung in der Tat der zu erwartende Hydratationseffekt mit seinem Minimum im isoelektrischen Punkt zum Vorschein kommt. Das isoelektrische, also am wenigsten hydratisierte Gel besitzt eine niedrigere D.K. als alle anderen Gele.

Bei diesen Versuchen ist noch auf folgendes hinzuweisen. Es würde natürlich erwünscht sein, die Gelatinierungsmessungen über eine längere Zeit, z. B. über 12—24 Stunden hin auszudehnen, so daß wirklich ein Endzustand erreicht wird. Dies brachte aber Schwierigkeiten mit sich, weil es nicht möglich ist, die elektrische Apparatur eine so lange Zeit hindurch konstant zu halten. Für eine neue Regelung derselben würde man einen zweiten Flüssigkeitskondensator nötig haben, über den wir aber nicht verfügten. Wir haben nur in einem Falle (für das Gel mit 1 m.aequ. NaOH) die D.K. nach 12 Stunden bestimmt, wie in der Fig. 6 angegeben ist. (Die anzubringende Korrektion wegen nicht vollständiger Kompensation der Leitfähigkeit wurde dann hinterher bestimmt.) Man sieht daraus, daß nach völliger Gelatinierung der Anfangseffekt um ungefähr die Hälfte vermindert ist, woraus sich ergibt, daß der Anteil der Hydratation und der des Dipolmomentes an der Erhöhung der D.K. bei diesem p_H ungefähr gleich groß sind.

In dem Unterschied der D.K. zwischen dem Sol und dem Gel hat man ein relatives Maß für die Polarität der Teilchen. Sicherlich kennen wir weder die D.K. bei Beginn der Gelatinierung, noch vor allem genau die D.K. nach vollzogener Gelatinierung, aber wir können doch aus dem allgemeinen Verlauf der Kurven von Fig. 6 wohl qualitative Schlüsse ziehen. Vergleichen wir nämlich die (extrapolierte) D.K. beim Zeitpunkt 0 mit der D.K. nach 50 Minuten, so finden wir folgendes (Tabelle XVIII und Fig. 7):

Tabelle XVIII. Verminderung der D.K. von Gelatinesolen bei der Gelatinierung. Temperatur 15°; 1proz. Gelatinesole.

Konzentration an Säure oder Base	(1) $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$ n. 0 Min. (Sol)	(2) $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$ n. 50 Min. (Gel)	(3) Verminderung
1,5 m.aequ. HCl	1,064	1,046	0,018
1 m.aequ. HCl	1,066	1,041	0,025
— — —	1,070	1,033	0,037
1 m.aequ. NaOH	1,079	1,050	0,029
1,5 m.aequ. NaOH	1,083	1,062	0,021

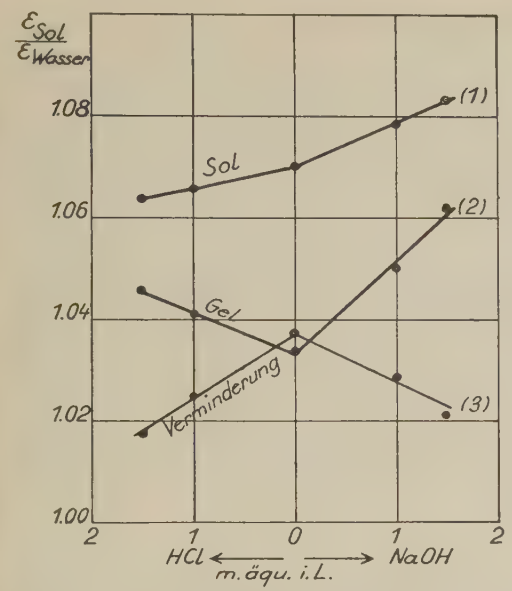


Fig. 7. Verminderung der D.K. bei Gelatinesolen beim Gelatinieren. (1) Sol; (2) Gel (Hydratationseffekt); (3) Verminderung bei der Gelatinierung (Dipoleffekt).

Hieraus geht hervor, daß die mit der Gelatinierung gepaart gehende Verminderung von $\varepsilon_{Sol} : \varepsilon_{Wasser}$ im isoelektrischen Punkt maximal ist, so daß wir mit großer Wahrscheinlichkeit folgern können, daß im isoelektrischen Punkt die Polarität der Teilchen am größten ist und daß diese sich sowohl bei Zufügung von Säure als auch von Base vermindert.

Die Untersuchung von gelatinierenden Solen bestätigt also in jeder Hinsicht die Erklärung, die wir im vorhergehenden von dem dielektrischen Verhalten von Gelatinesolen bei verschiedenem p_H gaben. Tabelle XVIII und Fig. 7 lassen deutlich ersehen, wie die gesamte Erhöhung der D.K. in dem Sol (1), die kein Minimum oder Maximum zeigt, zu zerlegen ist in

(2) den Hydratationseffekt, d. i. den Teil, der nach Gelatinierung überbleibt, mit einem Minimum im isoelektrischen Punkt;

(3) den Dipoleffekt, d. i. den Teil, der beim Gelatinieren ausfällt, mit einem Maximum im isoelektrischen Punkt.

Wie bereits bemerkt wurde, ändert sich der Widerstand der Sole während der Gelatinierung kaum, mit Ausnahme des isoelektrischen Sols, dessen Widerstand deutlich zunimmt. Dieses Sol ist auch das einzige, das ein sehr trübes Gel liefert; die übrigen Gele sind, praktisch gesprochen, klar.

Messungen der D.K. von Gelatinesolen bei verschiedenem p_H wurden von Girard und Marinesco[34]) ausgeführt. Sie finden bei 2proz. Solen ($\lambda = 6{,}5$ m) ein scharfes Minimum der D.K. im isoelektrischen Punkt; auch in diesem Minimum ist die D.K. aber höher als die von Wasser. Marinesco erklärt diesen Verlauf (im Anschluß an seine bereits besprochenen Vorstellungen) durch die Annahme, daß je weiter die Sole vom isoelektrischen Punkt entfernt sind, um so mehr das Moment der Teilchen zunimmt. Wir haben aber bereits gesehen, daß bei diesen kleinen Wellenlängen die Teilchen sich nicht mehr mit dem Feld mitbewegen; ihr Moment spielt also keine Rolle, so daß diese Unterstellung, die auch an sich höchst unwahrscheinlich ist, hinfällig wird. Vielmehr ist anzunehmen, daß wir hier eine reine Hydratationskurve vor uns haben, wie wir sie für wässerige Sole nach der Gelatinierung fanden.

Es muß indes noch darauf hingewiesen werden, daß diese Angaben von Marinesco im Widerspruch stehen mit seiner späteren Veröffentlichung[35]), in der er bei derselben Gelatinekonzentration und Wellenlänge und bei jedem p_H ausschließlich erniedrigte dielektrische Konstanten findet.

Der nach Abschluß dieser Untersuchung erschienene Artikel von Ferguson und Mitarbeitern (loc. cit.) liefert ebenfalls Angaben über die Variation der D.K. von Gelatinesolen mit dem p_H, und zwar gemessen bei einer Wellenlänge von 3,5 m. Bei dieser Frequenz lagen, wie sich zeigte, die D.K.-Werte stets unter dem von Wasser, in dem Sinne, daß die D.K. des isoelektrischen Sols am höchsten ist und sowohl mit steigenden als auch mit sinkenden p_H-Werten abnimmt. (Das untersuchte p_H-Gebiet läuft von $p_H = 3$—10; inwieweit bei den äußersten p_H-Werten mit dem damit verbundenen beträchtlichen Leitvermögen der Lösungen die gemessene D.K. zuverlässig ist, muß unentschieden gelassen werden, was in der 3. Abhandlung der vorliegenden Reihe noch bestätigt werden wird.) Bei der Erklärung dieses Verlaufs muß man bedenken, daß bei dieser hohen Frequenz die Gelatineteilchen selbst sich nicht mehr orientieren werden und daher ihre Polarität keinen Einfluß auf die D.K. ausüben wird; wir haben es scheinbar zu tun mit einem (bei dieser Frequenz erniedrigenden)

---

[34]) P. Girard und N. Marinesco, C. R. Soc. Biol. **102**, 726 (1929).

[35]) N. Marinesco, J. chim. physique **28**, 78 (1931).

Effekt der Hydratation, die, wie bekannt, im isoelektrischen Punkt minimal ist.

8. Einfluß von dehydratisierenden Mitteln.

Über den Einfluß von Azeton auf die D.K. von Gelatinesolen haben wir eine ausführliche Untersuchung ausgeführt, für die auf die Dissertation von P. J. Denekamp (Utrecht 1933) verwiesen sei. Wir wollen die Ergebnisse hier nicht wiedergeben, weil jede Deutung derselben vorerst noch äußerst schwierig ist. Die Ergebnisse sind zwar mit dem Vorhergehenden vereinbar, aber die Verwickeltheit des Systems, die hier begreiflicherweise viel größer ist als beiden Agarsolen, zwingt zu zu vielen unbewiesenen und vorläufig unbeweisbaren Annahmen bei der Deutung.

Zusammenfassung.

1. Die D.K. von Agar- und Gelatinesolen, gemessen bei einer Wellenlänge von 261 m, ist höher als die von Wasser.

2. Diese Erhöhung steht im engen Zusammenhang mit der Hydratation; sie verschwindet durch dehydratisierende Mittel.

3. Die D.K. von Agarsol und Agargel sind bei derselben Temperatur gleich; bei Gelatine dagegen sinkt die D.K. bei der Gelatinierung.

4. Offensichtlich besitzt die Agarmizelle kein permanentes elektrisches Moment, wohl aber die Gelatinemizelle (Zwitterioncharakter).

5. Von einer chemischen Änderung beim Übergang vom Sol zum Gel ist auf Grund von D.K.-Messungen nichts zu spüren.

Elektrische Umladung der dispersen Phase organischer und anorganischer Dispersoide durch Radiumemanation.

Von Emil Epstein. (Eingegangen am 26. August 1937.)

(Aus der Serochemischen Untersuchungsstation [Leiter Privatdozent Dr. Emil Epstein] des Pathologisch-anatomischen Institutes [Vorstand Prosektor Dr. Fritz Paul] des Kaiser-Franz-Josef-Spitales in Wien und dem Forschungsinstitut Gastein [Vorstand Prof. Dr. Ferdinand Scheminzky]).

In Überführungsversuchen, die ich gemeinsam mit Fritz Paul, zum Teile unter Mitwirkung von Karl Lorenz zur Aufstellung und Begründung einer elektrophysikalischen Theorie der Serologie der Syphilis angestellt habe[1] [2]), wurde der Nachweis erbracht, daß die dispersen Phasen der für die Serodiagnostik der Syphilis in Verwendung gezogenen azidoiden Lipoidkolloide entweder infolge ihrer chemischen Eigenschaft oder durch Adsorption ionogener Säurekomplexe in wässerigem und kochsalzhaltig-wässerigem Milieu elektronegativ aufgeladen sind, während die Dispersionsmittel durch die dissoziierten H-Ionen dieser Säure elektropositiv aufgeladen erscheinen.

Pauli und seinen Mitarbeitern, die sich mit der Ergründung der elektrophysikalischen Eigenschaften der durch Formolreduktion hergestellten Goldkolloide im wässerigen Milieu beschäftigt hatten, gelang es, die bereits bekannte negative Ladung der dispersen Phase dieser anorganischen Kolloide verständlich zu machen, indem sie zeigen konnten, daß diese bei noch so sorgfältigem Dialysieren gegen destilliertes Wasser nicht H-Ionenfrei zu bekommen waren[3] [4]). Pauli erklärte die elektronegative Ladung der dispersen Phase der Golddispersoide durch Aufladung der kolloiden Goldkomplexe mit den ionogenen Gegenkomplexen $—Au(OH)_4$ einer Aquogoldsäure vom Typus $(—Au(OH)_4 + H)$, während das Dispersionsmittel wie im erst erwähnten Falle der Lipoiddispersoide gleichfalls durch die freien Wasserstoffionen (+ H) elektropositiv aufgeladen wird. Es war für mich, der ich seit Jahrzehnten mit dem theoretischen Studium und der praktischen Durchführung kolloidchemischer Untersuchungen des Serums und der Rückenmarksflüssigkeit Syphilitischer beschäftigt bin, naheliegend, die oben erwähnten Dispersoide für die im folgenden mitgeteilten Versuche heranzuziehen.

In Anwendung kamen:

1. Die Phosphatiddispersoide, wie sie für die Meinicke'sche Trübungsreaktion der Blutseren auf Syphilis benützt werden. Sie werden aus cholesterinfreiem, mit Tolubalsam ver-

[1]) Emil Epstein und Fritz Paul, Arch. Hyg. Bakteriol. **90**, 98 (1921).

[2]) Emil Epstein, Fritz Paul und Karl Lorenz Kolloid-Z. **31**, 182 (1922).

[3]) E. Kautsky und W. Pauli, Kolloid-Beih. **17**, 294 (1923).

[4]) Mona Adolf und Wo. Pauli, Kolloid-Z. **34**, 29 (1924).

[5]) Wo. Pauli und Em. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 488, 493.

setztem alkoholischem Pferdeherzextrakt bereitet, der im Verhältnis von 1 Teil Extrakt auf 10 Teile dreiprozentige Kochsalzlösung dispergiert wird. Das dispergierte Lipoid ist, wie ich mit Fritz Paul[6]) nachgewiesen habe, ein Diaminomonophosphatid. Die genauen Herstellungsvorschriften finden sich im Fachschrifttum verzeichnet.

2. Kolloide Golddispersoide, wie sie für die Lange'sche Goldreaktion im Gebrauche stehen. Zur Herstellung dieser Goldkolloide werden 2 ccm einer einprozentigen wässerigen Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure (+ H —$AuCl_4$) in 200 ccm doppelt destilliertem Wasser eingetragen und unter Erwärmung und Zusatz von K_2CO_3 mittels Formol (Lange) oder Traubenzucker (Eycke) reduziert.

Die sehr detaillierten und genauestens zu befolgenden Vorschriften für die einwandfreie Darstellung derartiger Goldhydrosole werden als bekannt vorausgesetzt und können im einschlägigen Fachschriftentum eingesehen werden, z. B. bei Lange[7]) und Eycke[8]).

Ein richtig hergestelltes Goldsol ist hochrot bis purpurrot gefärbt, im diffus durchfallenden Lichte durchsichtig, im auffallenden Lichte geringgradiges Trübungsphänomen nach Tyndall zeigend. Die Größe der kolloiden Goldteilchen beträgt nach Zsigmondy und Thiessen[9]) 2—40 $\mu\mu$. Überschreiten die dispersen Goldteilchen diesen Grenzwert fortschreitend nach oben, so erscheinen die Golddispersoide im diffus durchfallenden Lichte klar violett bis klar tiefblau und zeigen im auffallenden Lichte das Trübungsphänomen in zunehmender Stärke.

Die früher erwähnte Goldsolreaktion mit Rückenmarksflüssigkeit nach Lange läßt förmlich skalamäßig mit zunehmender Teilchengröße folgende Farbennuancen erkennen.

Unverändert hell- bis purpurrot (**0**),
rotviolett (1),
violett (2),
rotblau (3),
blau (4),
blauweiß (5),
weiß, komplette Ausflockung der blauen feinstpulvrigen Goldphase mit Sonderung von dem wasserklaren und farblosen Dispersionsmittel (6).

Es folgt nun die Besprechung der Versuche und deren Ergebnisse.

A. Versuchsanordnung.

50 ccm der kolloiden Phosphatid- bzw. Golddispersoide werden in eine Gaswaschflasche mit zu- und abführenden, einfach gebohrten Glashähnen (a und b) eingefüllt (Fig. 1). Die so beschickte

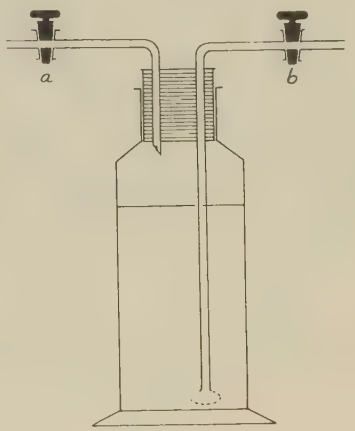


Fig. 1. Hahn a und b offen.

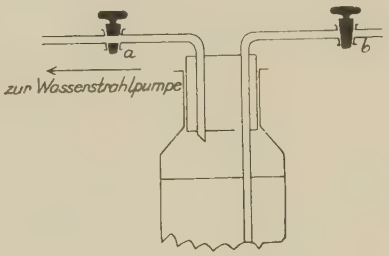


Fig. 2. Hahn a offen, b geschlossen.

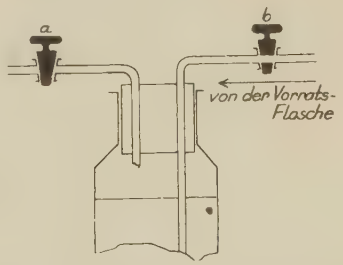


Fig. 3. Hahn a geschlossen, b offen.

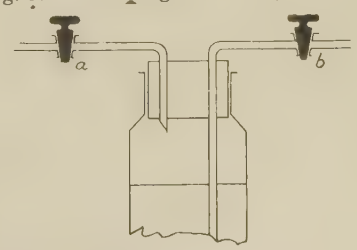


Fig. 4. Hahn a und b geschlossen.

[6]) Emil Epstein und Fritz Paul, Z. physiol. Chem. **128**, 14 (1923).
[7]) Lange, Berl. klin. Wschr. **1912**, Nr. 19.
[8]) Eycke, Münch. med. Wschr. **1913**, Nr. 49.
[9]) R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925).

Gaswaschflasche wird hierauf mittels Wasserstrahlpumpe nahezu luftleer gepumpt (Fig. 2). Sodann wird aus einer Vorratsflasche, die in 200 ccm destilliertem Wasser 9 mg Radiumelement in Form von Radiumchlorid (enthält emanationshaltige Luft) eingelassen (Fig. 3). Darnach werden beide Hähne geschlossen und das emanierte System zur fortlaufenden Ablesung beiseite gestellt (Fig. 4). Der Emanationsgehalt, wie er von der Vorratsflasche aus den einzelnen Versuchsflüssigkeiten durch Ansaugen übermittelt wird, beträgt je nach der Dauer der vorhergegangenen Anreicherung mit Emanation (8 Tage, 14 Tage, 4 Wochen) in 50 ccm Dispersoid **$4 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$** Millistat Stromäquivalent (das wären in einem Liter eines derart emanierten Dispersoids 80—120 · 10^6 Macheeinheiten).

B. Versuche.

I. Versuche mit Phosphordispersoiden.

Die in Tabelle I eingetragenen Versuchsergebnisse zeigen, daß in Versuch 1 das Einlassen einer Radonmenge mit einem Emanationsgehalt von $5 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent in 50 ccm Phosphatiddispersoid bereits nach einer Stunde zu einer deutlichen Ausflockung der dispersen Phase geführt hat, zu einer Zeit, in der die Spontanausflockung des an sich flockungsbereiten Kolloids in der Kontrollprobe noch in keiner Weise in Erscheinung getreten ist. Nach 24 Stunden ist die emanationshaltige Probe des Hauptversuches komplett ausgeflockt. Das über dem Flockungspräzipitat abgesonderte kochsalzhaltige Dispersionsmittel erscheint vollkommen wasser-

Tabelle I.

Datum	Beginn der Versuche	Weitere Ablesungen	Kolloider Zustand der Phosphatiddispersoide aus Pferdeherzextrakt (Menge 50 ccm)	
			Versuch Nr. 1:	
			Kontrolle	Mit Radiumemanation versetzt. Emanationsgehalt $5 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquiv.
24. IV. 37	16 Uhr 30 Min.		gleichmäßig diffus getrübt	gleichmäßig diffus getrübt
		17 Uhr 30 Min.	gleichmäßig diffus getrübt	beginnende aber deutliche Flockung im diffus getrübten Milieu
25. IV. 37	16 Uhr 30 Min.		starke Spontanflockung im zart getrübten Emulsionskolloid	Komplette Ausflockung. Das abgesonderte Dispersionsmittel erscheint als vollkommen wasserklare Flüssigkeit
			Versuch Nr. 2:	
			Kontrolle	Mit Radiumemanation versetzt. Emanationsgehalt $6 \cdot 10^6$ Millistat Strömäquiv.
3. VI. 37	11 Uhr 30 Min.		gleichmäßig diffus getrübt	Sofort einsetzende grobflokkige Ausflockung im noch diffus getrübten Emulsionsdispersoid
4. VI. 37		11 Uhr 30 Min.	starke Spontanausflockung im zart getrübten Emulsionskolloid	Komplette Ausflockung. Das abgesonderte Dispersionsmittel erscheint als vollkommen wasserklare Flüssigkeit
			Versuch Nr. 3:	
			Kolloider Zustand der Phosphatiddispersoide aus Pferdeherzextrakt (40,0 ccm) mit Normalserum (10 ccm) als Schutzkolloid	
			Kontrolle	Mit Radiumemanation versetzt. Emanationsgehalt $5 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquiv.
15. VI. 37	11 Uhr 40 Min.		gleichmäßig diffus getrübt	gleichmäßig diffus getrübt
16. VI. 37		11 Uhr 40 Min.	gleichmäßig diffus getrübt	gleichmäßig diffus getrübt

klar, während in der emanationsfreien Kontrollprobe die über dem spontan ausgeflockten Bodensatz abgesonderte Flüssigkeit deutlich kolloide Trübung erkennen läßt, die darauf zurückzuführen ist, daß nur ein beträchtlicher Teil der dispersen Phase des ursprünglichen Dispersoids ausgeflockt ist, während ein geringerer Anteil auch noch nach 24 Stunden in kolloiddisperser Verteilung emulgiert bleibt.

Bei Versuch 2, bei dem die eingelassene Radonmenge in 50 ccm Phosphatiddispersoid einen Emanationsgehalt von $6 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent enthielt, zeigte sich unmittelbar nach dem Ansaugen der Emanation eine grobflockige Ausfällung, ähnlich wie bei Zusatz chemischer Substanzen (z. B. Säuren), der eine sofortige Präzipitation zur Folge hat. Das abgesonderte Dispersionsmittel ist noch deutlich diffus getrübt, ein Zeichen, daß nach Beginn des Versuches noch ein Teil der dispersen Phase in kolloider Verteilung verharrt. Erst nach 24 Stunden tritt vollkommene Klärung ein, wie bei der 24-Stundenprobe des Hauptversuches 1.

Versuch 3 bezweckt die Beantwortung einer weiteren Fragestellung, die dahin gerichtet ist, zu ermitteln, ob die flockende Wirkung der Emanation hinreicht, das in den Versuch gezogene Phosphatiddispersoid auch nach Zusatz von Normalserum Nichtsyphilitischer in dem für die Serodiagnostik der Syphilis üblichen Verhältnisse von 10 Th Normalserum: 40 Th Dispersoid auszufällen, das als Schutzkolloid die Spontanausflockung dieser Lipoiddispersoide zu verhindern imstande ist. Dieser Versuch fiel negativ aus, d. h. die in Anwendung gebrachte Emanationsdosis ($5 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent) reicht nicht hin, die schutzkolloide Wirkung des Normalserums zu paralysieren. Ich behalte mir vor, diese Versuche in allernächster Zeit unter Anwendung höherer Radonmengen zu ergänzen.

II. Versuche mit kolloidem Gold.

Zur Anwendung gelangt ein mit Traubenzucker als Reduktionsmittel hergestelltes Goldhydrosol.

Tabelle II. Kolloider Zustand des Goldhydrosols.

Datum	Beginn der Versuche	Weitere Ablesungen	Farbe	im durchfallend. Licht	im auffallenden Licht	Größe der Dispersionsteilchen
			Kontrolle ohne Emanation			
24. VI. 37	12 Uhr		hellrot (0)	klar	Spur Tyndallphänomen	20–40 $\mu\mu$ n. Zsigmondy-Thiessen
			Mit Radiumemanation versetzt $4 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquiv.			
		12 Uhr 1 Min.	rotviolett (1)	klar	Tyndallphänomen schwaches	über 40 $\mu\mu$
		12 Uhr 30 Min.	violett (2)		deutliches	
		13 Uhr	rotblau (3)		mittelstarkes	
		14 Uhr 30 Min.	blau (4)		stärkstes	
25. VI. 37		14 Uhr 30 Min.	blau (4)		stärkstes	

Der Versuch mit kolloidem Gold lehrt, daß unmittelbar nach Einlassen der Radiumemanation, die uns für diesen Versuch nur in geringerer Stärke zur Verfügung stand (Emanationsgehalt $= 4 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent), ein Farbumschlag des nunmehr emanationshaltigen Goldsols von hellrot (0) in rotviolett (1) stattfand, dem nach 30 Minuten eine weitere Veränderung der Färbung in violett (2), nach einer Stunde in rotblau (3) und nach $2^1/_2$ Stunden in blau (4) folgte. Die letzte Farbennuance behält nun das Goldsol dauernd bei.

Die Färbungsänderung des Goldsols vom Hellrot bis Tiefblau, die gradatim erfolgt, entspricht einer ebenso stufenweisen Zunahme der Größe der dispersen Goldteilchen unter der Einwirkung der Emanation.

Diskussion dieser Versuchsergebnisse.

Sowohl die Versuche mit grobdispersen organischen Phosphatid-, als auch die mit den feinstdispersen anorganischen Goldsoldispersoiden zeigen, daß es unter dem Einfluß der Radiumemanation zur elektrischen Ladungsverminderung bzw. Entladung der kolloiden Komplexe und einer damit verbundenen Größenzunahme der Massenteilchen beider Kolloide kommt. Die Erklärung für dieses Phänomen besteht in der Annahme der Adsorption von elektropositiv geladenen Teilchen an der Oberfläche der elektronegativen Massenteilchen der dispersen Phase beider kolloiden Dispersoide.

An dieser Stelle sage ich Herrn Professor Stefan Meyer meinen tiefgefühlten Dank sowohl

für die Bereitstellung der für meine Versuche notwendigen Radonmengen als auch für seine unermüdlichen wissenschaftlichen Beratungen.

Die Tatsache, daß die in meinen Versuchen sichergestellte Wirkung unmittelbar nach Ansaugen der Radiumemanation erfolgt, spricht dafür, daß die elektropositiven α-Teilchen für diese Wirkung maßgeblich sind und nicht die β- und γ-Strahlen, die erst von den später auftretenden Folgeprodukten der Radiumemanation RaB und RaC ausgesendet werden. Aber wenn auch die α-Teilchen doppelt positiv geladene Heliumkerne sind, so kommen die α-Teilchen als solche für die Erklärung dieser Erscheinungen aus folgenden Gründen nicht in Betracht: Sie durchlaufen in 1 Milliardstel Sekunde, also in einer unfaßbar kurzen Zeit, ihre ganze Reichweite von 0,01 mm und haben dann ihre Ladung verloren. Außerdem ist ihre Anzahl um Größenordnungen kleiner.

In die verwendete Menge von 50 ccm Goldhydrosol wurde die Emanation eingelassen, die von 9 mg Radium (Element) gebildet worden war. Sie gibt größenordnungsmäßig 10^8 α-Teilchen pro Sekunde ab, da 1 g Radium $3{,}7 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen pro Sekunde entsendet. Bei einer Einwirkung von $2^1/_2$ Stunden (ca. 10000 Sekunden) würde das eine Anzahl von 10^{12} α-Teilchen gleichkommen, die ihre Wirkung auf 10^{19} Goldatome zu entfalten hätten, auf eine Anzahl von Goldatomen, die 0,005 g Goldchlorwasserstoffsäure entspräche, die in den 50 ccm Goldhydrosol enthalten sind. Hierzu

Berechnung:

Standardlösung der $HAuCl_4 4H_2O$ = **1 g** $HAuCl_4 4H_2O$ gelöst in **100** ccm Wasser, **davon 2** ccm (0,02 $HAuCl_4 4H_2O$) in **200** Goldhydrosol

$$1 : 100 = x : 2$$
$$x = 0{,}02.$$

Für die für den Versuch verwendete Menge von 50 ccm

$$\frac{0{,}02}{4} = 0{,}005 \text{ g } HAuCl_4 4H_2O.$$

Diese Anzahl der Atome läßt sich aus der Loschmidt'schen Zahl berechnen, nach der auf 1 Mol (das sind 412 g Goldchlorwasserstoffsäure im Liter) $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle kommen. Dies ergibt für die Menge von 50 ccm Goldhydrosol, das 0,005 g dieser Verbindung enthält, 10^{19} Goldatome, da in je einem Molekül von Goldchlorwasserstoffsäure 1 Atom Gold vorhanden ist.

Berechnung:

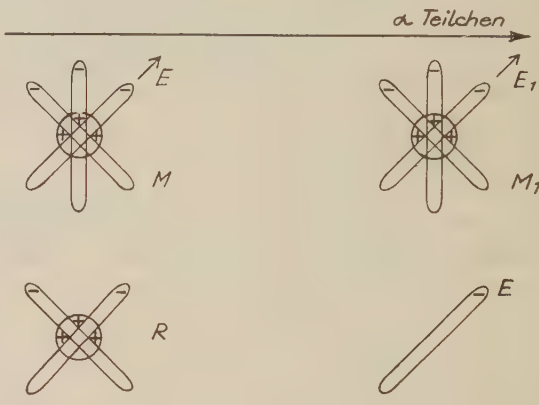
412 g . . . . $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen $HAuCl_4 4H_2O$

$$x = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^2} = 7{,}5 \cdot 10^{+18} \; HAuCl_4 4H_2O$$

= rund 10^{19} Goldatome.

Bei diesem gegenseitigen Mengenverhältnis von 10^{19} Goldatomen auf 10^{12} α-Teilchen käme der Größenordnung nach nur $^1/_{10\,000\,000}$ $\left(\frac{1}{10^7}\right)$, also ganz verschwindend wenige in Betracht, die beeinflußt werden könnten.

Wenn somit erwiesen erscheint, daß die primäre Aussendung von α-Strahlen nicht die Ursache der in den Versuchen zutage tretenden Entladungsphänomene sein könne, so bedürfen diese Erscheinungen einer anderen Deutung etwa durch sekundäre Wirkung der α-Teilchen. Das Element Radium entsendet aus seinem Atomkern α-Teilchen, das sind Heliumatomkerne mit zwei positiven elektrischen Ladungen und einer Geschwindigkeit von 15000 km/sec (Flugstrecke 0,01 cm).



Elektropositives Ion mit einer positiven Ladung. Elektronegatives Gegenion mit einer negativ. Ladung.

Fig. 5

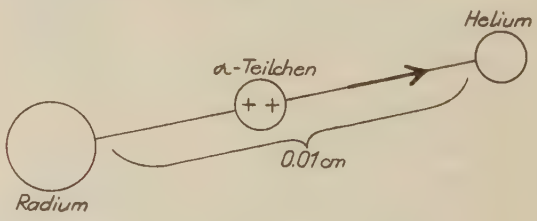


Fig. 6

Fig. 5 und 6. Schematische Darstellung. Abgabe von α-Teilchen aus dem Radium-Atomkern und deren Umwandlung in Helium.

Auf seinem Wege durch die Materie kann ein solches Teilchen sekundär aus den in seiner Nähe befindlichen elektroneutralen Massenteilchen MM_1 negativ geladene Elektronen EE_1 herausschleudern. Der Atomrest R ist dann als einfach elektropositiv geladenes Ion anzusehen. E und R bilden zusammen ein Ionenpaar.

Bei jeder Bildung von Ionen verliert das α-Teilchen an Energie und damit an Geschwindig-

Tabelle III. Schema dieser Eigenschaften.

		Ladung	Elektronen in der Hülle	Geschwindigkeit	Reichweite	Flugdauer
1.	α-Teilchen auf seiner Flugbahn	++	0	15000 km/sec	0,01 mm	10^{-9} s
2.	He-Kern	++	0	0	0	0
3.	He-Atom	0	2	0	0	0
4.	Aus der Materie sekundär herausgeschleudertes Ion mit Gegenion	+	x	—	—	—

keit. Ist die Energie nicht mehr hinreichend, um Ionen zu erzeugen, dann nimmt es selbst Elektronen auf und wird ein Heliumatom.

Ein ausgeschleudertes α-Teilchen erzeugt auf seinem Wege bis zur Umbildung in das Heliumatom 10^5 Ionenpaare (Stefan Meyer und Schweidler, „Radiumaktivität", Leipzig—Berlin 1927).

Von 10^{12} α-Teilchen werden somit 10^{17} Ionenpaare erzeugt. Diese Ionen, „die in der Luft sehr schnell durch Rekombination, in Flüssigkeiten wesentlich langsamer verschwinden" dürften es nun sein, die an die elektronegativen kolloiden Goldkomplexe adsorbiert werden und deren Ladungsverminderung bzw. Entladung und die damit zusammenhängende Größenzunahme bzw. Ausflockung bedingen. Wenn man nun in Betracht zieht, daß 10^{17} Ionenpaaren 10^{19} Goldatomen gegenüberstehen und annimmt, daß je ein positives Ion auf einen negativ geladenen Kolloidkomplex einwirkt, so ergibt sich rein rechnungsmäßig, daß in einem Kolloidkomplex des Goldhydrosols rund 100 Goldatome vorhanden sein müssen.

Für die Richtigkeit der aufgestellten Berechnungen, für deren Durchführung ich Herrn Dr. Ruschitzka vom Forschungsinstitut Badgastein zu besonderen Dank verpflichtet bin, fällt noch folgender Umstand in die Wagschale: Nimmt man der Theorie entsprechend an, daß der Durchmesser eines Goldatoms 10^{-8}, die Größe eines Goldkomplexes 10^{-6} beträgt, so ergibt sich durch Berechnung ein Wert, der in den Bereich der von Zsigmondy gewonnenen Grenzwerte für die Größe der Goldkomplexe hineinfällt, die mit $2 \cdot 10^{-7}$ cm ($2\,\mu\mu$) bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm ($40\,\mu\mu$) angegeben wird.

Daraus folgt, daß die im vorliegenden errechneten Zahlen mit den von Zsigmondy gefundenen Werten weitgehend übereinstimmen.

Mit der zeitlich und mengenmäßig fortschreitenden Adsorption der positiv geladenen Ionen an die Oberfläche der elektronegativ geladenen Kolloidkomplexe der organischen und anorganischen Dispersoide kommt es zu einer Herabsetzung der elektrischen Potentialdifferenz zwischen dispersen Teilchen und Dispersionsmittel. Hand in Hand damit geht unter Zunahme der Oberflächenspannung eine Verschmelzung der Kolloidkomplexe einher, die zu ihrer Vergrößerung führt und bei den flockungsbereiten Phosphatiddispersoiden die beschleunigte Ausflockung, bei den feindispersen stabileren Goldhydrosolen die Änderung der Farbennuancen von hellrot bis tiefblau zur Folge hat.

Es unterliegt dabei keinem Zweifel, daß es zu einer relativ festen adsorptiven Ionenbindung an der Oberfläche der kolloiddispersen Tröpfchen der Phosphatidemulsoide bzw. der kolloiden Massenteilchen des Goldhydrosols kommt. Denn auch wochenlanges Stehen und wiederholtes Aufschütteln ändert nichts an dem physikalischen Zustande beider Dispersoide, der als irreversibel zu betrachten ist.

Besonders bemerkenswert ist das bereits erwähnte Fortschreiten des Farbenumschlages in den Versuchen mit kolloidem Gold von hochrot über violett bis blau, die einer fortschreitenden Zunahme der Größe der Massenteilchen durch fortschreitende Entladung entspricht. Dieser skalenmäßige Ablauf der Veränderung der Farbennuancen spricht für eine zeitlich und quantitativ zunehmende Ionenadsorption an der Oberfläche der kolloiden Goldkomplexe, zeigt aber, daß die angewandte Menge von Radiumemanation mit einem Gehalt von $4 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent nicht hinreicht, um unter vollständiger Ausflockung eines blauen Präzipitates den Farbenumschlag in Weiß herbeizuführen. Ich behalte mir vor, ausgedehnte Reihenversuche mit kolloidem Gold fortzusetzen um a) die niedersten Grenzwerte der Emanationsintensität zu ermitteln, bei der eben ein Farbenumschlag eintritt, b) die geringste Radonmenge kennen zu lernen, die zur vollen Entladung der dispersen Phase des kolloiden Goldes führt und c) entsprechend der fortschreitenden Änderung der Farben-

nuancen eine Messung der zunehmenden Teilchengröße der kolloiden Goldkomplexe vorzunehmen.

Bei den im vorliegenden mitgeteilten Experimentaluntersuchungen handelt es sich um Modellversuche, die rein vom theoretischen Standpunkt angestellt worden sind und zur Annahme geführt haben, daß eine feste adsorptive Bindung der sekundär entstandenen elektropositiven Ionen an die Oberfläche der elektronegativ geladenen Massenteilchen organischer und anorganischer Kolloide möglich ist.

Im älteren Schrifttum findet sich eine einzige kolloidchemische Arbeit von G. B. Bonino und Valeria Mazzuchetti[10]), die, einem ähnlichen Gedankengange folgend, „das Verhalten der Radiumemanation in Lösungen von Albumin“[11]) behandelt. Sie kommen aber im Gegenteil zu unseren positiven Versuchsresultaten auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse, daß die Radiumemanation als „affinitätsloses Gas“ keine Verbindungen mit dem kolloiden Eiweiß eingeht, weil, wie ich vermute, die in Anwendung gezogenen Emanationsintensitäten zu gering waren und weil die Albumine an sich eine sehr starke kolloide Schutzwirkung entfalten, wie auch unser Versuch 1, 3 zeigt.

Wenn auch die außergewöhnlich massiven Radondosen, wie ich sie in meinen Versuchen verwendete, in der balneotherapeutischen Anwendung in keiner Weise in Betracht kommen können, so ergeben die mitgeteilten Versuchsergebnisse doch manchen Fingerzeig auch für die Auffassung der biologischen Wirkung der Radiumemanation radioaktiver Thermen.

Die Emanation ist in natürlichen Thermalquellen wie dem Gasteiner Thermalwasser mit einem Emanationsgehalte bis zu 300 Macheeinheiten und auch in den aus den Bädern entweichenden Gasmengen in überaus diffuser Verteilung vorhanden. Sie kommt so gewissermaßen in homöopathischen Dosen zur Anwendung. Es handelt sich demnach um eine ungeheure Oberflächenentwicklung und die Ermöglichung einer sehr umfänglichen elektrophysikalischen Oberflächenwirkung auf die dispersen Massenteilchen der tierischen und pflanzlichen Gewebssäfte, die möglicherweise die von den Balneotherapeuten geschilderte Wirkung radioaktiver Thermen erklären könnte.

Vielleicht findet in ähnlichen Vorstellungen auch die von Bukatsch (Forschungsinstitut Gastein) herrührende Feststellung ihre Erklärung, daß die eigenartige, das Wachstum befördernde Wirkung der Gasteiner Thermalwässer von den Pflanzenwurzeln aus im Vergleiche zur Wirkung des destillierten bzw. Brunnenwassers auch dann noch eintritt, wenn das Thermalwasser vorher durch Ausquirlen entemaniert wurde. Es erscheint nämlich keineswegs ausgeschlossen, daß die unter der Wirkung der α-Teilchen entstandenen sekundären Ionen mit den in dem Gasteiner Thermalwasser vorhandenen anorganischen Stoffen bzw. Kolloiden, die nach neueren Beobachtungen angenommen werden können, elektrophysikalisch bedingte irreversible Adsorptionsbindungen eingegangen sind, so daß an dieser — möglicherweise wachstumsfördernden — Zustandsänderung auch ein nachträgliches Entquirlen nichts mehr ändern kann. Durch das Durchblasen eines Luftstromes kann ja nur die freie Emanation ausgejagt,nicht aber der elektrophysikalische Zustand des durch die Emanationswirkung bereits umgeladenen Reaktionsmilieus verändert werden. Jedenfalls kann man im Sinne der dargelegten Erwägungen den Nachweis des wachstumsfördenden Effektes des entemanierten Thermalwassers nicht ohne weiteres als unbedingten Beweis dafür ansehen, daß die Emanation mit dem von Bukatsch beobachteten Phänomen in keinem ursächlichen Zusammenhang steht.

Zusammenfassung.

50 ccm der für die Versuche in Anwendung gezogenen kolloiden Phosphatid- bzw. Golddispersoide werden in eine Gaswaschflasche mit zu- und abführenden, einfach gebohrten Glashähnen eingefüllt. Die so beschickten Gaswaschflaschen werden hierauf mittels Wasserstrahlpumpe nahezu luftleer gepumpt. Sodann wird aus einer Vorratsflasche, die in 200 ccm destillierten Wassers 9 mg Radiumelement in Form von Radiumchlorid enthält, emanationshaltige Luft eingelassen. Danach wird das emananierte System fortlaufend beobachtet. Der Emanationsgehalt, wie er von der Vorratsflasche aus den einzelnen Versuchsflüssigkeiten durch Ansaugen mitgeteilt wird, beträgt je nach der Dauer der vorhergegangenen Anreicherung mit Emanation durch 8 Tage, 14 Tage oder 4 Wochen in 50 ccm Dispersoid verteilt, $4 \cdot 10$ bis $6 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent (das wären in einem Liter eines derart emananierten Dispersoids 80—$120 \cdot 10^6$ Macheeinheiten).

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das Einlassen einer Radonmenge mit einem Emanationsgehalt von $5 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent in

[10]) G. B. Bonino und Valeria Mazzuchetti, Arch. di biol. 1, 315—319 (1924).

[11]) Die Anführungszeichen finden sich an gleicher Stelle im Originaltitel der zitierten Arbeit.

50 ccm Phosphatiddispersoid bereits nach einer Stunde zu einer deutlichen Ausflockung der dispersen Phase geführt hat, zu einer Zeit, in der die Spontanausflockung des an sich flockungsbereiten Kolloids in der Kontrollprobe noch in keiner Weise in Erscheinung getreten ist. Nach 24 Stunden ist die emanationshaltige Probe des Hauptversuches komplett ausgeflockt.

Der Versuch mit kolloidem, mittels Traubenzucker als Reduktionsmittel hergestellten Goldhydrosol lehrt, daß unmittelbar nach Einlassen der Radiumemanation, die für diesen Versuch nur in geringerer Stärke zur Verfügung stand (Emanationsgehalt entspricht $4 \cdot 10^6$ Millistat Stromäquivalent) ein Farbumschlag des nunmehr emanationshaltigen Goldsols von hellrot (0) in rotviolett (1) stattfand, dem nach 30 Minuten eine weitere Veränderung der Färbung in violett (2), nach einer Stunde in rotblau (3) und nach $2^1/_2$ Stunden in tiefblau (4) folgte. Die letzte Farbennuance behält nun das Goldsol dauernd bei.

Die Färbungsänderung des Goldsols von Hellrot bis Tiefblau, die gradatim erfolgt, entspricht einer ebenso stufenweisen Zunahme der Größe der dispersen Goldteilchen unter der Einwirkung der Emanation.

Versuche sowohl mit grob dispersem organischem Phosphatid-, als auch die mit dem feinstdispersen anorganischen Goldsol-Dispersoid zeigen, daß es unter dem Einfluß der Radiumemanation zur elektrischen Ladungsverminderung bzw. Entladung der kolloiden Komplexe und einer damit verbundenen Größenzunahme der Massenteilchen beider Kolloide kommt. Die Erklärung für dieses Phänomen besteht in der Annahme der Adsorption von elektropositiv geladenen Teilchen in der Oberfläche der elektronegativen Massenteilchen der dispersen Phase beider kolloiden Dispersoide. Die doppelt positiv geladenen α-Teilchen an sich kommen für die Erklärung dieser Erscheinung aus folgenden Gründen nicht in Betracht. Sie durchlaufen in 1 Milliardstel Sekunde, also in einer unfaßbar kurzen Zeit ihre ganze Reichweite, die in Flüssigkeiten 0,01 cm beträgt, und haben dann ihre Ladung verloren. Außerdem ist ihre Anzahl um Größenordnungen kleiner.

Außerdem ist noch die Anzahl der α-Teilchen zu berücksichtigen. 1 g Ra entsendet pro Sekunde $3{,}7 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen, unsere 9 mg daher der Größenordnung nach 10^8. Bei einer Dauer von $2^1/_2$ Stunden, die der Versuch bis zur Stabilisierung des Endzustandes braucht, wären dies insgesamt etwa 10^{12} Teilchen, die wirksam werden könnten. Die Loschmidt'sche Zahl besagt aber, daß pro Mol $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen einer Substanz vorhanden sind. Das heißt: nur etwa der Größenordnung nach der 10^7. Teil, so daß ganz verschwindend wenig Goldteilchen dadurch beeinflußt werden könnten.

Nun erzeugt 1 α-Teilchen auf dem Wege seiner Reichweite der Größenordnung nach 10^5 Ionenpaare. Diese Ionidierung verschwindet durch Rekombination in Luft sehr schnell, in Flüssigkeiten wesentlich langsamer. Daraus ergibt sich, daß diese sekundäre Wirkung der α-Teilchen zur Erklärung der Versuchsergebnisse heranzuziehen ist.

Die Berechtigung dieser Theorie wird durch ins einzelne gehende Berechnungen begründet.

Bemerkungen über Sedimentationsanalysen mittels Photozellen.

Von E. G. Richardson.[1])

(Eingegangen am 4. September 1937.)

(King's College, Newcastle-on-Tyne, England.)

Kürzlich haben Hoffmann[2]) und andere in der Kolloid-Z. eine Methode zur Analyse der Partikelgröße eines Dispersoids angegeben, die darin bestand, daß ein schmales Lichtbündel durch ein Gefäß, in dem sich ein sedimentierendes Dispersoid befindet, in bestimmter Tiefe hindurchtritt und auf eine photoelektrische Zelle trifft. Tatsächlich habe ich bereits im Jahre 1934 einen ähnlichen Apparat unter dem Titel: „An optical Method for the Mechanical Analysis of Soils" beschrieben[3]). (Ein kurzes deutsches Referat erschien in den Physikalischen Berichten.) An dieser Stelle wünsche ich nur einiges über das Prinzip des Apparates zu sagen.

Ich konnte zeigen, daß, wenn die Partikeln einen größeren Durchmesser als 12 μ besitzen, die Lichtabsorption des Dispersoids proportional $\Sigma n r^2$ ist, wobei n die Anzahl der Partikeln vom Radius r bedeutet. Die Summation erstreckt sich von $r = 0$ bis $r = \sqrt{(cy/t)}$, hier ist y der

[1]) Übersetzt von H. A. Wannow (Leipzig).

[2]) E. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 154 (1937).

[3]) J. Agricultural Sience **24**, Juli 1934; siehe auch J. scientific Instruments **13**, Juli 1936.

Abstand des Lichtbündels von der Flüssigkeitsoberfläche, t die Zeit, die nach Beginn der Sedimentation verflossen ist und c die Stokes'sche Konstante. Eine Registrierung des photoelektrischen Stroms mit der Zeit ergibt daher die „Summationskurve" des Dispersoids.

Ermittelt man nun Tangenten bei verschiedenen t-Werten und trägt diese als Ordinaten gegen $\sqrt{(cy/t)}$ als Abszissen auf, so erhält man eine Kurve von nr^2 gegen r. Um die „Verteilungskurve" in der Form von n gegen r zu erhalten, braucht man nur die Ordinatenwerte durch die zugeordneten Werte von r^2 zu dividieren. Es ist überflüssig, schrittweise vorzugehen, wie Hoffmann angibt.

Mit Ausnahme der Odén'schen Sedimentationswaage ist der genannte Apparat der einzige, der eine kontinuierliche Verfolgung der Sedimentation gestattet. Einzelheiten über die Anwendung der Methode befinden sich in den zitierten Arbeiten.

Zusammenfassung.

Mit Bezug auf kürzlich in der Kolloid-Zeitschrift veröffentlichte Arbeiten wird die Theorie der Analyse der Partikelgröße mittels Sedimentation und Photozelle diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß der Verfasser schon im Jahre 1934 einen ähnlichen Apparat beschrieben hat. Es wird gezeigt, wie man eine ununterbrochene Verteilungskurve der Partikeldurchmesser eines Dispersoids bekommen kann.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen.

Von Albin Kellermann und Erich Lange.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 24. Mai 1937.)

A. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Zum Verständnis der Adsorption potentialbestimmender Ionen wird das im elektrochemischen Zweiphasensystem I/II auf Grund der im allgemeinen verschieden großen chemischen Potentiale $_{I}\mu_i$ und $_{II}\mu_i$ der den beiden Phasen gemeinsamen Ionen i sich einstellende Galvanipotential $_{I}\Delta^{II}\varphi$ erläutert. In der gleichzeitig entstehenden elektrochemischen Doppelschicht kann, entsprechend der Beteiligung von potentialbestimmenden Ionen, Gegenionen und Dipolen, das Galvanipotential $_{I}\Delta^{II}\varphi$ in einen Beitrag der Ionen, $\Delta\varphi_{Ion}$, und einen Dipolanteil, $\Delta\varphi_{Dipol}$, aufgeteilt werden. Man kann bei der unter bestimmten Umständen in der sogenannten Adsorption potentialbestimmender Ionen sich meßbar äußernden Ausbildung der Doppelschicht zwischen relativer und absoluter Adsorption Γ_i unterscheiden.

Es wird die einfache Elektrode behandelt und die empirisch gefundene Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionen $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$ angegeben, wobei die Gültigkeit dieser Beziehung die Konstanz der Kapazität der Doppelschicht in sich schließt. Nach der Erörterung eines etwa möglichen Einflusses der Gegenionenkonzentration auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen wird die zweifache Elektrode betrachtet.

Für den Bau der Doppelschicht ist der Nullpunkt der Ionenadsorption von Bedeutung, wo zwar $\Gamma_i = 0$ ist, aber das Galvanipotential $_{I}\Delta^{II}\varphi$ wegen der möglichen Beteiligung von Dipolen an der Doppelschicht nicht gleich Null zu sein braucht. Da der Adsorptionsnullpunkt einer zweifachen Elektrode $\Gamma_i = \Gamma_j = 0$ keineswegs mit dem Äquivalenzpunkt $c_i = c_j$ in der Lösung zusammenzufallen braucht, kann man zwar den Begriff des „Äquivalenzkörpers" für den Äquivalenzpunkt aufrecht erhalten, hat aber ein im Adsorptionsnullpunkt vorliegendes Stoffsystem („Nullkörper") davon zu unterscheiden.

Ferner wird noch auf den Unterschied zwischen potentialbestimmender und nichtpotentialbestimmender Ionenadsorption hingewiesen.

Die bei Adsorptionsmessungen angewandten Methoden hängen zum Teil von der Art des zu untersuchenden Stoffsystems ab. Entweder mißt man die Adsorption bei einer der Größe nach bekannten Änderung der Phasengrenzfläche oder man stellt die Änderung der Adsorption bei sich ändernder Konzentration der potentialbestimmenden Ionen i in der Mischphase bei unveränderter Grenzfläche fest. Die in jedem Fall erforderliche Bestimmung der Konzentrationsänderung kann z. B. durch rein analytische Methoden, Leitfähigkeitsmessung oder potentiometrische Titration erfolgen.

An einer Reihe von Stoffsystemen wird gezeigt, inwieweit die von Lange und Berger am AgJ gefundene Adsorptionsisotherme $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln_{II} a_i$ Gültigkeit hat. Bei den einfachen Elektroden $Ag/AgNO_{3\,aq}$, AgJ/KJ_{aq}, $AgJ/AgNO_{3\,aq}$, $AgJ/Ag\text{-}Salz_{aq}$, Hg/Hg-Salzlösung, $PbSO_4/Pb(NO_3)_{2\,aq}$, $PbCl_2/Pb(NO_3)_{2\,aq}$, $PbBr_2/Pb(NO_3)_{2\,aq}$, $PbJ_2/Pb(NO_3)_{2\,aq}$, $PbCrO_4/Pb(NO_3)_{2\,aq}$, Pt, H_2/H^+_{aq}, platinierte Kohle, H_2/H^+_{aq}, Al-Ton, $(OH)/(OH)_{aq}$, gilt, mit Ausnahme des Stoffsystems $BaSO_4$/Ba-Salzlösung in Wasser-Äthanolmischung, die eben genannte Beziehung. Die gleiche Beziehung gilt für die zweifachen Elektroden: AgJ/Ag^+_{aq}, J^-_{aq}, $AgBr/Ag^+_{aq}$, Br^-_{aq}, $AgCl/Ag^+_{aq}$, Cl^-_{aq} und $AgCNS/Ag^+_{aq}$, CNS^-_{aq}. Soweit der jeweilige Nullpunkt der Adsorption bestimmt worden ist, ist er bei den betreffenden Stoffsystemen angegeben.

Weiterhin wird noch der etwaige Einfluß eines überschüssigen Fremdelektrolyten auf die Adsorption erörtert. Da bestimmte Aussagen darüber nicht möglich sind, sind weitere Versuche nötig.

Zum Schlusse wird auf ein Beispiel des Zusammenfallens des Adsorptionsnullpunktes mit dem Nullpunkt des elektrokinetischen Potentials ζ hingewiesen.

* * *

Ein umfangreiches Schrifttum liegt über Ionenadsorptionserscheinungen aus Lösungen vor, ohne daß immer klar erkannt worden ist, zu welcher besonderen Art der betreffende Adsorptionsvorgang gehört. Um verwickeltere Fälle verstehen zu können, ist es nötig, sich zunächst über die verhältnismäßig einfacheren Fälle Klarheit zu verschaffen. Von den möglichen Adsorptionserscheinungen an Ionensystemen läßt sich die sogenannte „Adsorption potentialbestimmender Ionen", die elektrochemische und kolloidchemische Bedeutung hat, gut überschauen.

B. Theoretische Grundlagen zur Adsorption potentialbestimmender Ionen.

I. Das elektrochemische Zweiphasensystem im thermodynamischen Gleichgewicht.

a) Einstellung des Galvanipotentials (1). Falls zwei elektrisch leitende, nicht mischbare Phasen I und II, die ein gemeinsames z_i-wertiges Ion besitzen (siehe z. B. Fig. 1), miteinander in

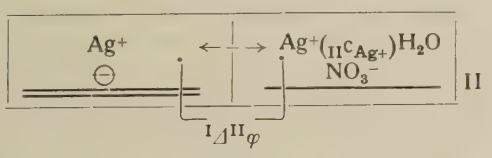


Fig. 1.

Darstellung eines elektrochemischen Zweiphasensystems fest/flüssig (Silbermetall/Silbernitratlösung). Die Konzentration $_{II}c_{Ag^+}$ der potentialbestimmenden Ag^+-Ionen in Phase II ist veränderlich (60).

Berührung gebracht werden, wird sich als Folge der im allgemeinen verschiedenen chemischen Potentiale $_I\mu_i$ und $_{II}\mu_i$ der Ionen i in den beiden Phasen bei der Einstellung des elektrochemisch-thermodynamischen Gleichgewichts das Galvanipotential $_I\Delta_{II}\varphi = \frac{_{II}\mu_i - _I\mu_i}{z_i \cdot F}$ ausbilden, das die Wirkung $\Delta\mu_i$ der chemischen Potentiale gerade aufhebt. Wenn dementsprechend die potentialbestimmenden Ionen i von einer Phase in die andere übergehen, erfolgt gleichzeitig mit dem Stoff- und Ladungstransport die Ausbildung einer elektro-chemischen Doppelschicht (2) von bestimmtem stofflichem und energetischem Bau. Wenn sich auch eine physikalisch und geometrisch bestimmte Grenze zwischen beiden Phasen nur definitionsmäßig (3) angeben läßt, so besteht doch die Doppelschicht im wesentlichen aus zwei Schichten von Raumladungen an der Grenze beider Phasen. Den in der Grenzschicht der einen Phase angereicherten, gleichgeladenen überschüssigen Ionen steht wegen der erforderlichen Elektroneutralität ein äquivalenter Betrag überschüssiger Ionen entgegengesetzten Vorzeichens in der Grenzschicht der anderen Phase gegenüber. Im einfachsten Fall kann man die am Aufbau der Doppelschicht beteiligten Ionen und Gegenionen als Belegungen eines elektrostatischen Kondensators auffassen.

b) Aufteilung des Galvanipotentials. Außer den potentialbestimmenden Ionen und Gegenionen dürften noch parallel gerichtete, neutrale Moleküle am Bau der Doppelschicht beteiligt sein, die ein natürliches oder induziertes Dipolmoment besitzen (4). Dementsprechend wird auch das Galvanipotential $_I\Delta_{II}\varphi$ im allgemeinen einmal aus einem Beitrag der Ionen $\Delta\varphi_{Ion}$ und zum anderen einem Anteil $\Delta\varphi_{Dipol}$, herrührend von den orientierten Dipolen, bestehen, so daß $_I\Delta_{II}\varphi = \Delta\varphi_{Ion} + \Delta\varphi_{Dipol}$. In der Doppelschicht können durchaus die gleichen Dipole mitwirksam sein, die in den freien Phasenoberflächen für die dort anzunehmenden Oberflächenpotentiale $_I\chi$ und $_{II}\chi$ verantwortlich sind. Es braucht aber keineswegs der Dipolanteil $\Delta\varphi_{Dipol}$ am Galvanipotential $_I\Delta_{II}\varphi$ etwa gleich der Differenz $_I\chi - _{II}\chi$ der Oberflächenpotentiale zu sein.

II. Die Adsorption potentialbestimmender Ionen.

Die Beteiligung von Ionen an der Ausbildung der Doppelschicht kann unter geeigneten Versuchsbedingungen meßbar in Erscheinung treten. Wenn zwei vorher getrennte Phasen, von denen die eine, wie z. B. im Stoffsystem Silbermetall/Silbernitratlösung, eine wässerige Lösung ist, miteinander in Berührung kommen oder wenn eine Änderung der Größe der Berührungsfläche beider Phasen um einen bestimmten Betrag auftritt, treten weitere Ionen aus der Lösungsphase, unter Dehydratation (5) in die angrenzende feste Phase über. Dies ist gleichbedeutend damit, daß das Gitter dieser festen Phase durch Anbau weiterer gittergleicher Ionen um einen entsprechenden Betrag vergrößert (6) wird. Die hierzu nötigen potentialbestimmenden Ionen stehen in der Lösungsphase II zur Verfügung und rufen daher eine entsprechende, unter Umständen meßbar in Erscheinung tretende Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Ionen hervor. Die Bildung einer Doppelschicht gibt sich also hier als eine Sonderform der Ionenadsorption, als sogenannte Adsorption der potentialbestimmenden Ionen kund.

a) Allgemeine Definition der absoluten und relativen Adsorption Γ_i. Als absoluten Betrag Γ_i der in der Doppelschicht adsorbierten potentialbestimmenden Ionen i definiert man im Idealfall den Betrag Γ_i in Mol, der bei Neubildung von 1 qcm Berührungsfläche aus dem Innern der Phase II (Lösung) verschwindet. Γ_i müßte zur Aufrechterhaltung der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen zugesetzt werden. Das Verhältnis der Zahl der auf diese Weise in das Kristallgitter je 1 qcm zusätzlich aufgenommenen potentialbestimmenden Ionen zur Zahl der insgesamt in dieser Fläche bereits vorhandenen Ionen gleicher Art pflegt man als Besetzungsdichte zu bezeichnen. Sie ist im allgemeinen nicht sehr groß (bis etwa $^1/_{10}$).

Ist die Größe der für eine bestimmte Gewichtsmenge wirksamen Phasengrenzfläche nicht bekannt aber konstant, so kann man etwa die auf 1 g der Phase I bezogene Menge adsorbierter potentialbestimmender Ionen als relative Adsorption bezeichnen.

b) Einfache Elektrode. Dem durch die verschieden großen chemischen Potentiale $_I\mu_i$ und $_{II}\mu_i$ bedingten Übergangsbestreben $\Delta\mu_i$ der Ionen i wird

durch die Ausbildung des Galvanipotentials ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ eine Grenze gesetzt (62).

Der einfachste Fall liegt bei einer einfachen Elektrode vor, wie z. B. im Stoffsystem $Ag/AgNO_3$ (s. Fig. 1), wo nur eine einzige potentialbestimmende Ionenart i (im erwähnten Beispiel das Ag^+) in beiden Phasen vorkommt, und zwar meist in der einen Phase II (Lösung) in veränderlicher, in der anderen Phase I (feste Phase) in konstanter Konzentration. Wenn z_i die Ladung eines Ions ist, F das Faraday'sche Äquivalent, ${}_{\mathrm{II}}a_i$ die Aktivität, ${}_{\mathrm{II}}f_i$ den Aktivitätskoeffizienten und ${}_{\mathrm{II}}c_i$ die Konzentration der Ionenart i in der betreffenden Phase II bedeuten, dann ist das Galvanipotential gegeben durch den Ausdruck (7):

$$ {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = \frac{{}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i}{z_i \cdot F} = \frac{{}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i}{z_i \cdot F} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \ln {}_{\mathrm{II}}a_i $$
$$ = {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_0 + \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \ln {}_{\mathrm{II}}f_i \cdot {}_{\mathrm{II}}c_i. \qquad [1\,a] $$

Dabei ist

$$ {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi_0 = \frac{{}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i}{z_i \cdot F} \qquad [1\,b] $$

das auf die Aktivität ${}_{\mathrm{II}}a_i = 1$ bezogene Normal-Galvanipotential der entsprechenden Elektrode. Wegen Formel [1a] hängt die Änderung des Galvanipotentials $\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ mit der Änderung der Aktivität $\Delta_{\mathrm{II}}a_i$ der potentialbestimmenden Ionen nach der Beziehung

$$ \Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \Delta \ln {}_{\mathrm{II}}a_i \qquad [2] $$

zusammen.

Gleichzeitig erfährt auch die Menge Γ_i der adsorbierten Ionen eine entsprechende Änderung $\Delta\Gamma_i$. Dieser funktionale Zusammenhang $\Gamma_i = f({}_{\mathrm{II}}a_i)$ stellt, bei konstanter Temperatur, die sogenannte Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionen dar.

Rein empirisch wurde, wie in Abschnitt D an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, gefunden (19), daß die Änderung des adsorbierten Betrages $\Delta\Gamma_i$ bei Veränderung der Konzentration ${}_{\mathrm{II}}c_i$ bzw. der Aktivität ${}_{\mathrm{II}}a_i$ oft durch den logarithmischen Zusammenhang

$$ \Delta\Gamma_i = k \cdot \Delta \ln {}_{\mathrm{II}}a_i \qquad [3] $$

wiedergegeben wird, wobei k ein Proportionalitätsfaktor ist.

Die durch Γ_i gemessenen adsorbierten potentialbestimmenden Ionen kann man als Ladung des der Doppelschicht entsprechenden Kondensators und $\Delta\varphi_{\mathrm{Ion}}$ als zugehörige Spannungsdifferenz auffassen. Für die Kapazität dieses Kondensators kann man nun auf Grund der später zu besprechenden Befunde annehmen, daß sich der Dipolanteil $\Delta\varphi_{\mathrm{Dipol}}$ des Galvanipotentials ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ bei Aktivitätsänderungen $\Delta_{\mathrm{II}}a_i$ der potentialbestimmenden Ionen in einem großen Bereich nicht verändert, so daß also $\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = \Delta\Delta\varphi_{\mathrm{Ion}}$. Dann ist auch das Verhältnis $\frac{\Delta\Gamma_i}{\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}$ ein Maß für die Kapazität dieses Kondensators. In den Fällen, wo [3] gilt, folgt aus Formel [2]

$$ \frac{\Delta\Gamma_i}{\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi} = \frac{k \cdot z_i \cdot F}{RT} = \text{konst.}, \qquad [4] $$

d. h. die auf 1 qcm bezogene Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht ist konstant (8).

Wie bei jeder Adsorption muß auch hier die Zahl der im Zeitmittel adsorbierten Ionen gleich der Zahl der desorbierten Ionen sein. Mit steigender Ionenkonzentration der Lösung wird natürlich die Zahl der aus der Lösung in die Grenzfläche übergehenden Ionen zunehmen. Im Gegensatz zum Adsorptionsgleichgewicht elektroneutraler Stoffe (Moleküle) kommt es hier nicht dadurch zum Adsorptionsgleichgewicht, daß mit einer größeren adsorbierten Menge zugleich die Desorptionswahrscheinlichkeit zunimmt, denn die im allgemeinen geringe und mit der Konzentration veränderliche „Besetzungsdichte" ist nicht gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Zahl der in der festen Grenzfläche befindlichen, desorptionsfähigen potentialbestimmenden Ionen. Ihre Zahl bleibt vielmehr auch bei zunehmender Adsorption praktisch unverändert, weil ein eingebautes Ion seinen Charakter als ursprünglich gelöstes Ion vollkommen verliert und nachher praktisch gleichwertig ist mit der viel größeren Zahl der schon vorher in der Grenzfläche vorhandenen Ionen gleicher Art. Die Wiederherstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nach einer Erhöhung der Ionenkonzentration ${}_{\mathrm{II}}c_i$ in der Lösung erfolgt vielmehr auf Grund der gleichzeitigen Änderung des maßgebenden Adsorptionspotentials durch Änderung des zugehörigen Galvanipotentials. Die oben erwähnte Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_i = {}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i + RT \cdot \ln {}_{\mathrm{II}}a_i$ kann auch als Maß für die rein chemischen Adsorptionspotentiale gelten. Wenn daher das Galvanipotential ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ eine Änderung nach Formel [2] erfährt, so würde sich dieser Betrag $\Delta^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ auch in einer Änderung der von der Konzentration in der Lösung und der Besetzungsdichte unabhängigen elektrochemischen Grundadsorptionsarbeit ${}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_i - {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi \cdot z_i \cdot F$ auswirken. Noch deutlicher wird diese Unabhängigkeit der rein chemischen Desorptionswahrscheinlichkeit von der Besetzungsdichte, wenn man statt einer festen Phase I eine reine flüssige Phase I mit konstanter Konzentration der potentialbestimmenden Ionen betrachtet, wie sie im Zweiphasensystem Hg/Elektrolytlösung vorliegt. Hier kann natürlich erst recht nicht zwischen einem in der Besetzungsdichte erfaßbaren, übergegangenen Hg-Ion und einem im Metall schon vorhandenen Ion stofflich unterschieden werden.

Bekanntlich geht aus der Elektrokapillarkurve hervor, daß auch hier mit guter Annäherung über einen ziemlich großen Konzentrationsbereich die „Kapazität" konstant ist (9).

c) Über den Einfluß nichtpotentialbestimmender Gegenionen auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen. Da den dehydratisierten potentialbestimmenden Ionen in der Doppelschicht ein äquivalenter Betrag von hydratisiert bleibenden Gegenionen gegenübersteht, kann die Frage aufgeworfen werden, ob z. B. bei gegebener Konzentration und Aktivität der potentialbestimmenden Ionen der Betrag Γ_i der adsorbierten potentialbestimmenden Ionen auch von der Konzentration und Art der nichtpotentialbestimmenden Gegenionen abhängt. Ein solcher etwaiger Einfluß kann z. B. dann in Erscheinung treten, wenn $\Delta\Gamma_i$ nach Zusatz eines Salzes mit dem potentialbestimmenden Ion i gemessen werden soll, da hierbei gleichzeitig mit der Zunahme der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen auch die Gegenionenkonzentration erhöht wird. Eine endgültige Antwort scheint auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen noch nicht gegeben werden

zu können. Dagegen läßt sich angeben, wie man experimentell diesen etwa möglichen Einfluß ausschalten kann. Ist nämlich von vornherein ein geeigneter Fremdelektrolyt z. B. KNO_3, im Überschuß vorhanden, der das gleiche Gegenion (NO_3^-) wie das zugesetzte Salz ($AgNO_3$) mit dem potentialbestimmenden Ion i (Ag^+) enthält, so bleibt die Gegenionenkonzentration (NO_3^-) praktisch konstant, und damit ist die gewünschte Unabhängigkeit von der Gegenionenkonzentration erreicht.

Tatsächlich kommt in der oben genannten Beziehung [3] der Einfluß der Gegenionenkonzentration formal nicht zum Ausdruck. Ob sich ein solcher Einfluß in der Größe der Konstanten k und damit in der „Kapazität" der Doppelschicht auswirkt, wäre besonders zu prüfen.

d) Zweifache Elektrode. Falls eine zweifache Elektrode, etwa vom Typus des AgJ/Ag^+_{aq}, J^-_{aq} vorliegt, wo also zwei potentialbestimmende Ionenarten i und j (Ag^+ und J^-) vorhanden sind, kann man nur von einer überschüssigen Adsorption eines der beiden potentialbestimmenden Ionen sprechen. Wenn z. B. die Adsorption des einen potentialbestimmenden Ions i (Ag^+) zunimmt, wirkt dies in der Lösung genau so wie eine Abnahme der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen j (J^-). Eine gleichzeitige Adsorption bzw. Desorption beider potentialbestimmenden Ionen i und j (Ag^+ und J^-) ist gleichbedeutend mit einer Ausfällung bzw. mit einem Inlösunggehen der festen Phase ij (AgJ).

Bei den Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen muß natürlich eine konstante Oberfläche des adsorbierenden Mediums vorhanden sein; da aber bei frisch gefällten Niederschlägen durch Umkristallisation (53) erfahrungsgemäß mit einer Verminderung der Oberfläche zu rechnen ist, muß man durch Verwendung genügend, unter Umständen durch Erwärmung künstlich gealteter Niederschläge diese Störungsmöglichkeit ausschalten. Jedenfalls darf sich die Alterung während der Dauer der Messung nicht bemerkbar machen.

e) Der Nullpunkt der potentialbestimmenden Ionenadsorption. Besonderes Interesse bietet die Frage, bei welcher Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in einem gegebenen elektrochemischen Zweiphasensystem, bei einer einfachen Elektrode, der Nullpunkt der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen $\Gamma_i = 0$ liegt. Dieser Nullpunkt bedeutet zwar, daß sich an der Grenze der beiden Phasen keine potentialbestimmenden Ionen, samt den zugehörigen Gegenionen, kondensatorartig gegenüberstehen, daß also der von diesen Ionen herrührende Anteil des Galvanipotentials $\Delta\varphi_{Ion} = 0$ ist, er sagt aber nichts über das Vorhandensein orientierter Dipole und über einen etwaigen Wegfall des dadurch bedingten Anteils $\Delta\varphi_{Dipol}$ der Dipole am Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ aus. Ein Nullpunkt der Adsorption liegt bekanntlich auch im Maximum der Elektrokapillarkurve (61, 9) vor. Man kann also hier, im Gegensatz zu früheren Auffassungen, nicht erwarten, daß bei diesem Adsorptionsnullpunkt auch das entsprechende Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi = 0$ sei Es erscheint daher nicht zweckmäßig, für den Nullpunkt der Adsorption der potentialbestimmenden Ionen die Bezeichnung „Ladungsnullpunkt" zu verwenden, weil dies zu Irrtümern Anlaß geben kann.

Auch bei der zweifachen Elektrode vom Typus des AgJ/Ag^+_{aq}, J^-_{aq} gibt es für beide potentialbestimmenden Ionen einen solchen Adsorptionsnullpunkt: $\Gamma_i = \Gamma_j = 0$. Von vornherein ist hierbei zu berücksichtigen, daß wegen der im allgemeinen verschieden großen chemischen Grundadsorptionsarbeiten $\Delta\mu_i$, $\Delta\mu_j$ beider Ionen (bezogen auf die Aktivität a=1) dieser Adsorptionsnullpunkt im allgemeinen keineswegs mit dem Äquivalenzpunkt (10) dieser beiden Ionen in der angrenzenden Lösung, wo $c_i = c_j$ ist, zusammenfällt.

Im früheren Schrifttum hat man unter der irrtümlichen Auffassung, daß beim Äquivalenzpunkt auch der Adsorptionsnullpunkt liegen müsse, hierfür den Begriff des sogenannten „Äquivalenzkörpers" (11) eingeführt. Den obigen Darlegungen entsprechend kann man die Bezeichnung „Äquivalenzkörper" nur für ein Stoffsystem verwenden, das aus einem Bodenkörper und einer Lösung besteht, in der nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes beide potentialbestimmenden Ionen in äquivalenter Konzentration vorhanden sind.

Als Gegenstück kann man einen beim Adsorptionsnullpunkt befindlichen Körper vielleicht kurz als „Nullkörper" bezeichnen. Wie leicht verständlich, läßt sich im Versuch das Vorliegen des Adsorptionsnullpunktes daran erkennen, daß bei einer Veränderung der Adsorptionfläche beider Phasen, z. B. durch erstmalige Herstellung der Berührungsfläche zwischen Phase I und Lösungsphase II oder durch Verminderung der Oberfläche beim Flocken eines Niederschlages, die Konzentration des potentialbestimmenden Ions bei der einfachen Elektrode bzw. der Konzentrationsunterschied der beiden potentialbestimmenden Ionen bei der zweifachen Elektrode keine Änderung erfährt.

III. Adsorption nichtpotentialbestimmender Ionen.

Da sich der vorliegende Bericht auf den elektrochemisch interessantesten Fall der potentialbestimmenden Ionenadsorption beschränken soll, kann hier die Adsorption nichtpotentialbestimmender Ionen nur kurz erwähnt werden.

Adsorption nichtpotentialbestimmender Ionen liegt, im Gegensatz zur Adsorption potentialbestimmender Ionen, vor, wenn die betreffenden Ionen nicht gleichzeitig im Inneren des Adsorbens und der Lösung vorhanden sind. Experimentelle Befunde scheinen darauf hinzuweisen, daß für diese Art der Adsorption oft die auch anderweitig empirisch gefundene sogenannte doppellogarithmische (63) Adsorptionsisotherme Gültigkeit (12) hat. Ist Γ der Betrag der adsorbierten Ionen, ausgedrückt in Mol je g Adsorbens, und c die Gleichgewichtskonzentration der nichtpotentialbestimmenden Ionen in der Lösung, so lautet diese Beziehung

$$\Gamma = a \cdot c^{\frac{1}{n}} \qquad [5a]$$

bzw. in logarithmischer Darstellung:

$$\Delta \log \Gamma = \frac{1}{n} \cdot \Delta \log c. \qquad [5b]$$

a und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten, die mit Hilfe der experimentell gegebenen Werte von Γ und c ermittelt werden können. Hier ändert sich also der Logarithmus der Adsorption geradlinig mit dem Logarithmus

der Gleichgewichtskonzentration, im Gegensatz zu Beziehung [3], wo der Betrag Γ_i selbst geradlinig vom Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration der potentialbestimmenden Ionen abhängt.

Diese andere Form der Adsorptionsisotherme für nichtpotentialbestimmende Ionen läßt sich statistisch und energetisch wie die für eine elektroneutrale Adsorption verstehen. Bei der letzteren wird bei Zunahme der Konzentration in der Lösung auch das chemische Potential ${}_{II}\mu_i = {}_{II}\mu_i^0 + RT \ln {}_{II}c_i$ zunehmen. Die damit im Adsorptionsgleichgewicht ebenfalls zunehmende Besetzungsdichte bedeutet eine gleichgroße Steigerung des chemischen Potentials ${}_g\mu_i = {}_g\mu_i^0 + k \cdot \ln_g \Gamma_i$ der adsorbierten Moleküle i in der Adsorptionsschicht g. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich also ein auf Grund einer gleichgroßen Erhöhung der Adsorptionswahrscheinlichkeit und der Desorptionswahrscheinlichkeit, trotz gleichbleibender chemischer Grundadsorptionsarbeit ${}_{II}\mu_i^0 - {}_g\mu_i^0$.

Bei der Ionenadsorption muß noch das herrschende Galvanipotential ${}^I\Delta^{II}\varphi$ mitberücksichtigt werden. Da aber bei einer Änderung der Konzentration der nichtpotentialbestimmenden Ionen die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen unverändert angenommen werden soll, bleibt ${}_{II}\varphi - {}_g\varphi \sim {}^I\Delta^{II}\varphi$ konstant. Nun geht die auch hier maßgebende elektrochemische Gleichgewichtsbedingung ${}_{II}\eta_i = {}_g\eta_i$ über in

$$ {}_{II}\mu_i + z_i \cdot F \cdot {}_{II}\varphi = {}_g\mu_i + z_i \cdot F \cdot {}_g\varphi $$

oder

$$ {}_{II}\mu_i^0 + RT \ln {}_{II}c_i + z_i \cdot F \cdot {}_{II}\varphi = {}_g\mu_i^0 + k \cdot \ln_g \Gamma_i + z_i \cdot F \cdot {}_g\varphi. $$

Die Konstanz von ${}^I\Delta^{II}\varphi$ und von ${}_{II}\mu_i^0 - {}_g\mu_i^0$ liefert demnach

$$ \Delta RT \ln {}_{II}c_i = \Delta k \ln_g \Gamma_i, $$

d. h. die doppellogarithmische Adsorptionsisotherme

$$ \Delta \ln {}_{II}c_i = K \cdot \Delta \ln_g \Gamma_i. \qquad [6] $$

Verwickeltere Fälle von Adsorptionserscheinungen nichtpotentialbestimmender Ionen können z. B. dann vorliegen, wenn die Gegenionen einer Doppelschicht durch Zusatz eines Fremdelektrolyten zu einer Lösung mit dessen Ionen ausgetauscht werden. Über solchen „Gegenionenaustausch" und auch über „Gitterionenaustausch" siehe z. B. die Arbeiten von Verwey (13) und Kolthoff (14).

C. Allgemeines über experimentelle Untersuchungen der Adsorption potentialbestimmender Ionen.

I. Methoden.

Die bei den Untersuchungen der Adsorption potentialbestimmender Ionen angewandten Meßmethoden hängen zum Teil von der Art des zu untersuchenden Stoffsystems ab. Im wesentlichen handelt es sich bei den Bestimmungsmethoden einmal darum, eine der Größe nach möglichst bekannte Änderung der Phasengrenzfläche vorzunehmen oder — bei konstant gehaltener Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen — die Änderung der Adsorption bei sich ändernder Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der Mischphase II festzustellen.

Im ersten Fall kann es sein, daß beide Phasen zunächst getrennt sind und dann erst in Berührung kommen. Ein solcher Fall liegt z. B. vor (15), wenn man körniges, pulverförmiges oder flachgewalztes, von Oxydschichten und sonstigen Verunreinigungen sorgfältig befreites Metall in eine Lösung bringt, die das betreffende Metallion enthält. Nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wird die aufgetretene Konzentrationsänderung festgestellt. Wenn die Größe der wirksamen Adsorptionsfläche — nicht nur die unter Umständen äußerlich ausmeßbare — zahlenmäßig bekannt ist, kann man die auf 1 qcm bezogene absolute Adsorption angeben. Eine definierte Veränderung der Phasengrenzfläche und eine damit verknüpfte Änderung der absoluten Adsorption tritt z. B. an der Hg-Tropfelektrode am System Hg/Hg-Salzlösung auf. Beim Austropfen des Hg aus feinen Öffnungen findet eine Vergrößerung der Grenzfläche statt, während sich beim Zusammenballen des Hg-Tropfens zu flüssigem Hg die Adsorptionsfläche verkleinert (16).

Im zweiten Fall, wo die Berührungsfläche konstant bleibt, gibt die Differenz der ohne Adsorption zu erwartenden und der tatsächlich eintretenden Konzentrationsänderung ein Maß für die Menge adsorbierter potentialbestimmender Ionen.

Bei Adsorptionsuntersuchungen von Bleiionen an schwerlöslichen Bleisalzen hat sich die sogenannte radioaktive Meßmethode (46, 47, 50) bewährt. Gegeben sei z. B. eine reine gesättigte Bleisulfatlösung mit Bleisulfat als Bodenkörper. Dann gehen im Zeitmittel gleichviel Bleiionen aus der festen Phasenoberfläche in die Lösungsphase, wie umgekehrt aus der Lösung in die feste Phase übergehen. Setzt man dann zur gesättigten Lösung ein radioaktives Bleiisotop, z. B. ThB, so werden radioaktive Bleiionen in die feste Phase eingebaut. Dieser Vorgang zeigt die eine Richtung des oben angegebenen Austauschvorganges, die Adsorption, an. Erst wenn größere Mengen Bleiionen (z. B. als Bleinitrat) anwesend sind, kann deren Adsorption mit Hilfe von Konzentrationsmessungen nachgewiesen werden.

II. Bestimmung der Konzentrationsänderung.

Meist ist also eine Bestimmung der Konzentrationsänderung in der Lösung erforderlich. Bei den verschiedenen durchgeführten Messungen der Adsorption sind die Konzentrationen teils durch rein analytische Methoden (17), teils unter Zuhilfenahme von Leitfähigkeitsmessungen (18, 66) der Lösung bestimmt worden. Für manche Stoffsysteme hat sich die Ermittlung der Konzentration durch EMK-Messung (15) als besonders günstig erwiesen.

Zur Bestimmung von relativen Γ_i-Werten bei einer zweifachen Elektrode, z. B. AgJ/Ag^+_{aq}, J^-_{aq}, ist die potentiometrische Titration (19) geeignet. Zu dem aus einem festen Bodenkörper z. B. AgJ und einer überschüssigen Elektrolytlösung KJ bestehenden System wird eine bestimmte Menge Elektrolytlösung $AgNO_3$ zugesetzt, wodurch eine gewisse Menge AgJ ausgefällt wird. Gleichzeitig wird aber ein Teil der zugesetzten Ag^+-Ionen vom Bodenkörper adsorbiert. Nur der in der Lösung bleibende Rest der Ag^+-Ionen bewirkt eine durch EMK-Messung einer passend gewählten Kette beobachtbare Konzentrationsänderung der Ag^+-Ionen. Nimmt man einmal eine „ideale" Titrationskurve ohne Gegenwart merklicher Mengen des Bodenkörpers (AgJ), an dem die Adsorption untersucht werden soll, und zum andern eine „reale" Titrationskurve in Anwesenheit einer bestimmten Menge des betreffenden Bodenkörpers (AgJ) auf, so gibt der waagrechte Abstand zwischen realer und idealer Kurve beim gleichen EMK-Wert ein Maß für die zugehörige Adsorption Γ_i der poten-

tialbestimmenden Ionen. Soweit der Adsorptionsnullpunkt nicht bekannt ist, kann man Γ_i auf einen willkürlich beim Äquivalenzpunkt definitionsmäßig angenommenen Adsorptionsnullpunkt beziehen (Fig. 2a), oder man kann, wie in Fig. 2b, die auf den wirklichen Adsorptionsnullpunkt bezogenen Γ_i-Werte angeben (20).

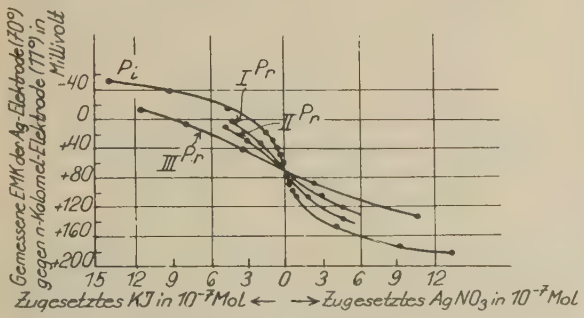


Fig. 2a. Titrationskurven nach der potentiometrischen Bestimmungsmethode.

P_i = „ideale" Kurve, fast ohne AgJ-Niederschlag.
$_IP_r$, $_{II}P_r$, $_{III}P_r$ = „reale" Kurven mit ~0,5 g AgJ-Niederschlag; mit ~1,5 g AgJ-Niederschlag; mit ~2,0 g AgJ-Niederschlag.

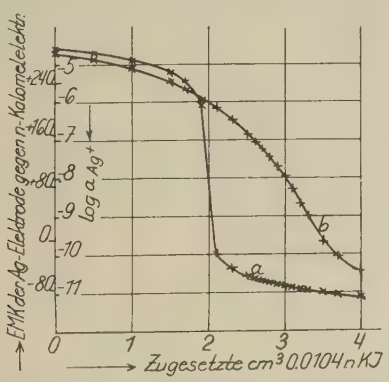


Fig. 2b. Titrationskurven bei 25° C.
a) Theoretisch berechnete,
b) experimentell erhaltene Kurve.

D. Adsorption potentialbestimmender Ionen an einigen Stoffsystemen.

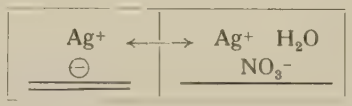
Wegen des besonderen Interesses, das die Frage bietet, inwieweit die Adsorptionsiostherme [3] $\Delta\Gamma_i = k \cdot \Delta \ln {}_{II}a_i$ für die Adsorption der potentialbestimmenden Ionen gilt, mögen in diesem Abschnitt an Hand einiger Beispiele die experimentellen Befunde nach der Beziehung [3] oder [5b] graphisch dargestellt werden. Die Beziehung [3] gilt, wenn man bei $\log {}_{II}a_i$ als Abszisse und Γ_i als Ordinate eine Gerade erhält. Bekommt man dagegen bei log c als Abszisse und $\log \Gamma$ als Ordinate eine Gerade, so folgt die Adsorption der doppellogarithmischen Adsorptionsisotherme [5b].

Dabei sei die Darstellung nach einfachen und zweifachen Elektroden gegliedert, wobei das Stoffsystem $Ag\,J/Ag^+_{aq}$, J^-_{aq} und ähnliche dann zur einfachen Elektrode gerechnet werden mögen, wenn während der Messung der Äquivalenzpunkt nicht überschritten wird.

Wegen des oben erwähnten möglichen Einflusses der Gegenionenkonzentration auf die Adsorption wären die Untersuchungen jeweils eigentlich noch danach zu unterscheiden, welches Gegenion vorliegt, ob Fremdelektrolyt vorhanden ist, welche Konzentration er hat und ob sich dessen Konzentration während der Messung ändert.

I. Einfache Elektroden.

a) Stoffsystem:



Die Adsorption von Silberionen an pulverförmigem Ag ist von H. v. Euler und Hedelius (21) nachgewiesen worden. Spätere Versuche von Tartar und Turinsky (22) haben ebenfalls gezeigt, daß eine Adsorption von Silberionen stattfindet. Die Zahlenwerte reichen aber nicht aus, um prüfen zu können, ob Beziehung [3] oder [5b] Gültigkeit hat. Zudem schreiben die Verfasser die gefundenen Ergebnisse der Anwesenheit von Zink im angewandten feinverteilten Silber zu.

Weiter haben Rudberg und Euler (23) Untersuchungen über die Ag^+-Ionenadsorption an poliertem Silberblech in wässeriger Silbernitratlösung in einem Konzentrationsbereich von ungefähr 0,005—0,033 n bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyten ausgeführt. In Fig. 3 ist die analytisch bestimmte Menge Γ_i der

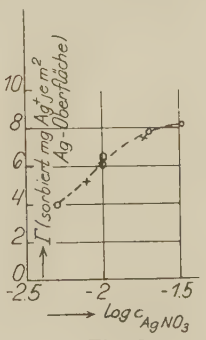


Fig. 3

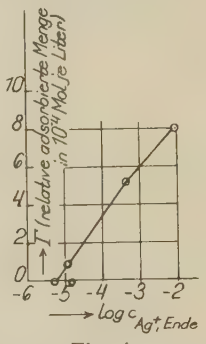
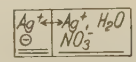
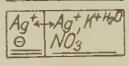


Fig. 4

Adsorptionsisothermen potentialbestimmender Ionen bei Zimmertemperatur

nach H. v. Euler und Mitarbeiter Fig. 3 entspricht dem Stoffsystem: 

nach M. Proskurnin u. A. Frumkin Fig. 4 entspricht dem Stoffsystem: 

adsorbierten Silberionen — angegeben in mg Ag je qm — in Abhängigkeit vom Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration dargestellt. Die für zwei verschieden große Ag-Bleche gefundenen Werte lassen sich durch die gleiche Kurve wiedergeben. Die bei den drei niederen Konzentrationen gefundenen Werte liegen auf einer Geraden, während bei den höheren Konzentrationen die Adsorptionsisotherme von der Geraden abbiegt. Eine genaue Aussage über die Abweichung von der Geradlinigkeit ist aber auf Grund der gefundenen Werte nicht möglich, da die erreichte Genauigkeit der Γ_i-Werte in dem nicht einmal eine Zehnerpotenz betragenden Konzentrationsbereich nur etwa $\pm$ 10 Proz. beträgt.

Mit Hilfe einer schönen Versuchsanordnung haben Proskurnin und Frumkin (15) am gleichen Stoffsystem $Ag/AgNO_{3aq}$ die Adsorption von Ag^+-Ionen bei konstant gehaltenem Überschuß von KNO_3 als Fremdelektrolyten unter Luftausschluß untersucht. Die Gleichgewichtskonzentration wurde aus gemessenen EMK-Werten berechnet. In Fig. 4 ist die relative Menge des adsorbierten Silbernitrats in Abhängigkeit vom Logarithmus (24) der Gleichgewichtskonzentration c aufgetragen. In dem drei Zehnerpotenzen betragenden Konzentrationsgebiet wird die Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ionen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen durch eine Gerade, entsprechend der Beziehung [3], wiedergegeben. Der Nullpunkt der Adsorption $\Gamma_{Ag^+} = 0$ liegt bei der Silberionenkonzentration $c \approx 10^{-5}$.

b) Stoffsystem:

Ag^+ ←	→ Ag^+ H_2O
J^-	NO_3^-

Erstmalig wurde das Stoffsystem $AgJ/AgNO_3$ von Lottermoser und Rothe (25) untersucht. Die Adsorptionsmessungen wurden bei 25° C ohne Zusatz eines Fremdelektrolyten ausgeführt. Das benutzte Silberjodid enthielt noch ganz geringe Spuren von Ammoniumnitrat, die von der Herstellung des Präparates herrührten. Die Gleichgewichtskonzentration c_{Ag^+}, ausgedrückt in Millimol je ccm, wurde analytisch bestimmt. Fig. 5a zeigt die

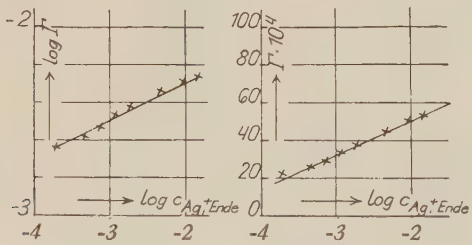


Fig. 5a Fig. 5b

Adsorptionsisotherme pot.-best. Ionen bei 25° C

für das Stoffsystem: $\frac{Ag^+}{J^-} \rightarrow \frac{Ag^+ \; H_2O}{NO_3^-}$

von Lottermoser gegebene Darstellung der Abhängigkeit der Γ-Werte von der Konzentration c_{Ag^+} gemäß der doppellogarithmischen Adsorptionsisotherme. Daneben ist zum Vergleich (siehe Fig. 5b) die Darstellung, wie sie der Gleichung $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ entspricht. Man sieht, daß die gefundenen Werte bei der der Gleichung $\Delta \log \Gamma = \frac{1}{n} \Delta \log c$ entsprechenden Darstellung zwar in erster Näherung auf einer Geraden liegen, während sich bei der in Fig. 5b gezeigten Abhängigkeit der Γ-Werte vom Logarithmus der Konzentration die Punkte etwas besser an die Gerade anschmiegen.

Auch unter den zahlreichen löslichen Silbersalzen, deren Adsorption an AgJ von Beekley und Taylor (18) untersucht wurde, befindet sich das Silbernitrat. Bei der Messung der Adsorption wurde ein sechs Monate altes AgJ-Präparat verwendet. Die Adsorptionsisotherme bei 25° C wurde ohne Fremdelektrolyt aufgenommen. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, ergibt sich

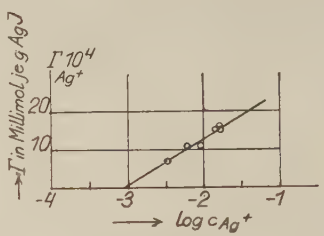


Fig. 6. Adsorptionsisotherme bei 20° C

für das Stoffsystem: $\frac{Ag^+}{J^-} \rightarrow \frac{Ag^+ \; H_2O}{NO_3^-}$

in dem allerdings nicht großen Konzentrationsbereich eine Abhängigkeit der Werte im Sinne der Gleichung [3]. Der größtmögliche Fehler bei der Bestimmung der Γ-Werte beträgt ungefähr 0,003 Millimol je g, so daß also die Abweichung von der Geraden innerhalb der Meßfehler liegt.

Ferner wurde noch die Adsorption von $AgNO_3$ an einem ungefähr zwei Wochen alten AgJ-Präparat untersucht. Es liegen aber nicht genügend Meßwerte vor, um die Gültigkeit der Isothermengleichung [3] prüfen zu können. Wie ein Vergleich dieser Werte mit den obigen an einem sechs Monate alten Niederschlag erhaltenen Γ-Werten zeigt, hat die Adsorption um etwa 50 v. H. abgenommen, d. h. die wirksame Oberfläche hat sich vermindert.

Wenn man unter der Annahme, daß die Beziehung [3] bis zum Nullpunkt der Adsorption gilt, graphisch extrapoliert, so liegt der Nullpunkt bei einer Silberionenkonzentration von ungefähr 10^{-3} n.

c) Stoffsystem:

Ag^+ ←	→ Ag^+ H_2O
J^-	An^-

Beekley und Taylor (18) haben noch die Adsorption einer Reihe anderer löslicher Silbersalze an ungefähr zwei Wochen alten Silberjodidpräparaten ohne Fremdelektrolyt untersucht. Die erforderliche Bestimmung der Silberionenkonzentration vor und nach der Adsorption wurde durch Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt.

Für die Messung der Ag^+-Ionenadsorption an Silberjodid wurden verwendet: Silbernitrit (Fig. 7, Kurve 1), Silberbromat (Fig. 7, Kurve 2), Silberperchlorat (Fig. 7, Kurve 3), Silberbenzoat (Fig. 8, Kurve 4), Silberazetat (Fig. 8, Kurve 5), äthylschwefelsaures Silber (Fig. 8, Kurve 6), β-naphthalinsulfonsaures Silber (Fig. 9, Kurve 7) und Silberbenzolsulfonat (Fig. 9, Kurve 8). Über das gleichfalls untersuchte $AgClO_3$ läßt sich keine Aussage treffen, da zu wenig Meßpunkte vorliegen. In all diesen Fällen sind die Silberionen die potentialbestimmenden Ionen. Wie aus den Kurven 2—6 hervorgeht, scheinen sich auch hier die Γ-Werte geradlinig mit dem Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration zu ändern. Für das β-naphthalinsulfonsaure Silber (Fig. 10, Kurve 7), das Ag-Salz der Benzoesäure (Fig. 10, Kurve 4) und das Silberbenzolsulfonat (Fig. 10, Kurve 8) ist die der Gleichung [5b] entsprechende Darstellung besser.

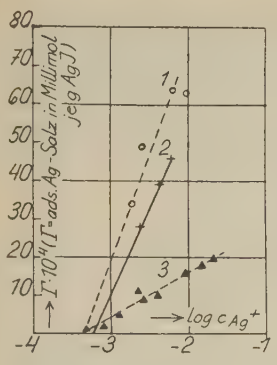


Fig. 7

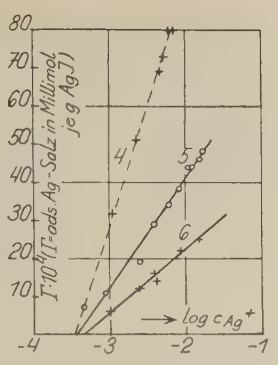


Fig. 8

Adsorptionsisothermen potentialbestimmender Ionen bei 25° C. Den Isothermen 1 bis 6 entsprechen folgende Stoffsysteme 1 bis 6:

1: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow NO_2^-$

2: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow BrO_3^-$

3: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow ClO_4^-$

4: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow C_6H_5COO^-$

5: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow CH_3COO^-$

6: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow C_2H_5SO_4^-$

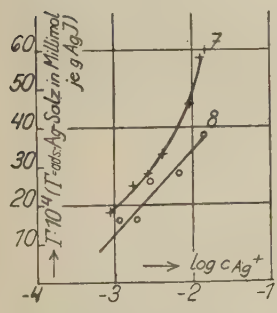


Fig. 9

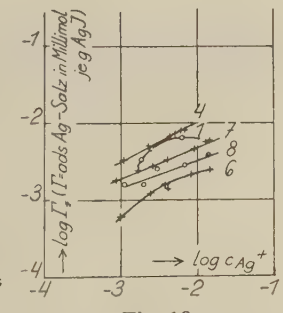


Fig. 10

Adsorptionsisothermen potentialbestimmender Ionen bei 25° C für folgende Stoffsysteme:

Darstellung der Isothermen 1, 4, 6, 7, 8 der Fig. 7—9 gemäß der Beziehung $\Delta \log \Gamma = \frac{1}{n} \cdot \Delta \log c$.

Kurve 7 für das Stoffsystem: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow \beta C_{10}H_7SO_3^-$

Kurve 8 für das Stoffsystem: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, J^- \rightarrow C_6H_5SO_3^-$

Es ist aber keineswegs so, daß die übrigen Salze durch die doppellogarithmische Kurve [5b] ebensogut wie nach [3] wiedergegeben werden. Dies zeigt z. B. Fig. 10, Kurve 1, für das Silbernitrit und Fig. 10, Kurve 6, für das äthylschwefelsaure Silber.

Wenn man unter der Annahme, daß die Beziehung [3] bis zum Nullpunkt der Adsorption gilt, durch graphische Extrapolation diesen Adsorptionsnullpunkt des AgJ ermittelt, so kommt man bei den von Beekley und Taylor untersuchten Salzen zu einer Silberionenkonzentration von ungefähr $c_{Ag^+} = 10^{-3}$ n.

d) Stoffsystem:

$Ag^+ \,|\, K^+ \; H_2O$
$J^- \leftarrow \rightarrow J^-$

Von historischem Interesse ist der Nachweis der Adsorption von J^--Ionen an Silberjodid durch Lottermoser und Rothe (25) im Jahre 1908. Die Bestimmung der Konzentration des angewandten Kaliumjodids nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes erfolgte durch Leitfähigkeitsmessung. An Hand der gefundenen Werte wurde von Lottermoser die doppellogarithmische Adsorptionsisotherme geprüft, wie es Fig. 11a zeigt. Wie aber aus Fig. 11b hervorgeht, ist die der Gleichung $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ entsprechende Darstellung nicht

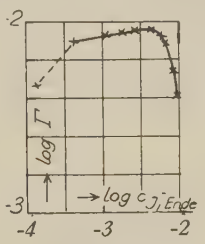


Fig. 11a

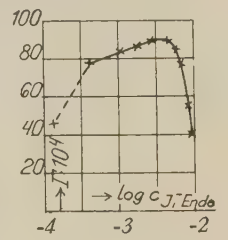


Fig. 11b

Adsorptionsisotherme pot.-best. J-Ionen bei 25,4° C

für das Stoffsystem: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+, H_2O_i \,|\, K^+ \rightarrow J^-$

schlechter. Beide Male liegen vier Punkte auf einer Geraden, der erste Punkt fällt heraus und bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen von der Geradlinigkeit auf. Letzteres wird von Lottermoser, wohl mit Recht, darauf zurückgeführt, daß hier das Kaliumjodid mit dem Silberjodid ein Komplexsalz bildet. In 1 n KJ-Lösung ist dies schon ganz deutlich bemerkbar.

Verwey und Kruyt (26) haben an dialysierten AgJ-Solen die Adsorption von J^--Ionen in Abwesenheit eines Fremdelektrolyten mit Hilfe der potentiometrischen Methode untersucht. In dem untersuchten Konzentrationsgebiet ändert sich die auf 1 kg AgJ-Sol bezogene Adsorption geradlinig mit dem Logarithmus der J^--Ionenkonzentration (siehe Fig. 12). Unter der Annahme, daß die Beziehung [3] bis zum Null-

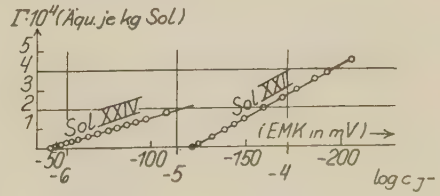


Fig. 12. Adsorptionsisothermen, bestimmt für AgJ-Sole nach Verwey und Kruyt

für das Stoffsystem: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^+ \,|\, K^+ \; H_2O \,|\, J^- \rightarrow J^-$

punkt der Adsorption gültig ist, haben die Verfasser für ein Sol angegeben, bei welcher Silberionenkonzentration keine Adsorption stattfindet. Dieser Nullpunkt der Adsorption liegt bei dem betreffenden Sol bei einer Ag^+-Konzentration $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n, ist also in bezug auf den Äquivalenzpunkt nach der Silberseite verschoben.

e) Stoffsystem:

Ba^{++} ⟷ Ba^{++}	C_2H_5OH; H_2O
SO_4^{--}	An^{--}

Im Stoffsystem festes Bariumsulfat/wässerige Bariumsalzlösung tritt das Bariumion als gemeinsames, potentialbestimmendes Ion auf. Versuche von Kolthoff und Mc Nevin (17) zeigen, daß in diesem Fall keine nennenswerte Adsorption zu beobachten ist. Löst man dagegen die betreffenden Bariumsalze in einer Wasser-Äthanol-Mischung von ungefähr 50 Volumprozent Alkohol, so läßt sich eine meßbare Adsorption der Ba^{++}-Ionen an Bariumsulfat feststellen.

Kolthoff und Mc Nevin haben vor allem die Adsorption von Ba-Bromat, -Nitrat, -Chlorid und -Perchlorat an Bariumsulfat untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind an Hand der doppellogarithmischen Adsorptionsisotherme geprüft worden (siehe Fig. 13a und 14a). Zieht man die der Gleichung [3] entsprechende Darstellung (Fig. 13b und 14b) zum Vergleich heran, so sieht man, daß hier meist die doppellogarithmische Adsorptionsisotherme vorzuziehen ist.

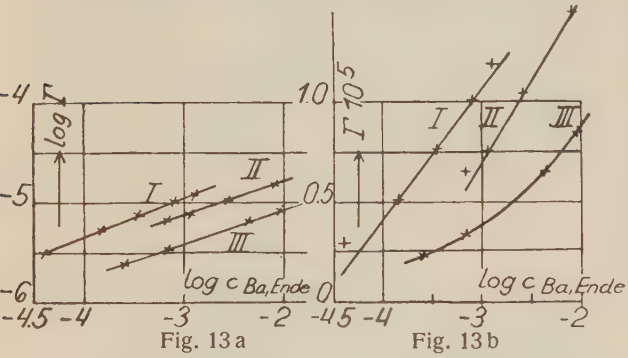


Fig. 13a Fig. 13b

Adsorptionsisothermen pot.-best. Ionen bei $25 \pm 1°$ C.

Isotherme I entspricht dem Stoffsystem:

Ba^{++} ⟷ Ba^{++}, C_2H_5OH; H_2O	
SO_4^{--}	BrO_3^-

Isotherme II entspricht dem Stoffsystem:

Ba^{++} ⟷ Ba^{++}, C_2H_5OH; H_2O	
SO_4^{--}	NO_3^-

Isotherme III entspricht dem Stoffsystem:

Ba^{++} ⟷ Ba^{++}, C_2H_5OH; H_2O	
SO_4^{--}	Cl^-

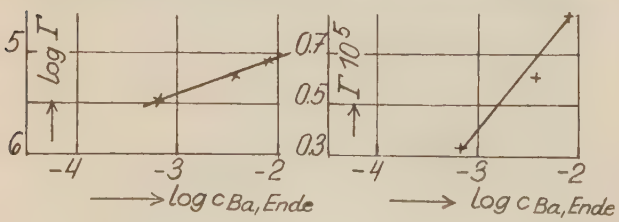


Fig. 14a Fig. 14b

Adsorptionsisotherme

für das Stoffsystem:

Ba^{++} ⟷ Ba^{++}, C_2H_5OH; H_2O	
SO_4^{--}	ClO_4^-

f) Stoffsystem:

Hg_2^{++} ⟷ Hg_2^{++} H_2O:
⊖ An$^-$

Der erste unmittelbare Nachweis der Adsorption potentialbestimmender Ionen am Stoffsystem Hg/Hg-Salzlösung ist mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode (42) erbracht und an Hand der Elektrokapillarkurve (43) mittelbar bestätigt worden. In beiden Fällen kann man nicht mit Bestimmtheit angeben, ob sich ein elektrochemisches Adsorptionsgleichgewicht (44) einstellt, weil gleichzeitig irreversible Vorgänge stattfinden. Zwar kann man eine Reihe von Erscheinungen an der Tropfelektrode und auch an der Elektrokapillarkurve unter der Annahme eines elektrochemisch-thermodynamischen Gleichgewichtes qualitativ und quantitativ verstehen, doch führt dies in manchen Fällen zu thermodynamisch undefiniert kleinen Konzentrationen der potentialbestimmenden Quecksilberionen in der Lösung. Nimmt man aber Hemmungen in den Ionenübergängen an, so kommt man um diese Schwierigkeit herum und kann alle anderen Erscheinungen ebensogut verstehen. Da hier nur Vorgänge im elektrochemisch-thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet werden sollen, soll die Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Quecksilberionen hier nicht behandelt werden (45).

g) Stoffsystem:

Pb^{++} ⟷ Pb^{++}	H_2O
SO_4^{--}	(SO_4^{--}) NO_3^-

Untersuchungen über die Adsorption potentialbestimmender Pb^{++}-Ionen an $PbSO_4$ liegen vor von Paneth und Vorwerk (46), sowie von L. Imre (47). Paneth und Vorwerk bestimmten die Adsorption der Bleiionen dadurch, daß die zu untersuchende Bleisalzlösung vor dem Adsorptionsversuch mit radioaktivem ThB versetzt und dessen Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase nach erfolgter Adsorption mit Hilfe radioaktiver Meßmethoden festgestellt wurde. Trägt man die von ihnen gefundenen Γ-Werte in Abhängigkeit vom Logarithmus der Bleiionenkonzentration auf (Fig. 15), so findet man mit hinreichender Genauigkeit die Beziehung [3] erfüllt.

Kolthoff und Rosenblum (48) konnten allerdings bei ihren nach der gleichen Methode an gealtertem Bleisulfat ausgeführten Versuchen weder eine meßbare Adsorption von Bleiionen, noch von SO_4^{--}-Ionen feststellen.

Imre (47) hat ebenfalls die Adsorption der potentialbestimmenden Bleiionen an Bleisulfat untersucht und eine meßbare Adsorption festgestellt. In der von ihm aufgestellten Tabelle ist nur die Bleiionenkonzentration der Bleinitratlösungen angegeben, ohne Rücksicht auf die im Adsorptionsgleichgewicht mitwirksame, durch die Löslichkeit des Bleisulfates be-

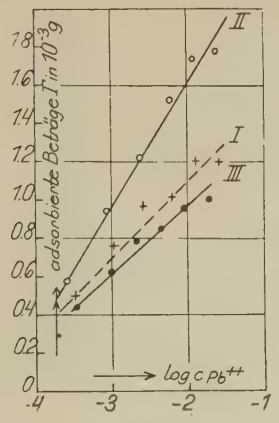


Fig. 15. Adsorptionsisothermen pot.-best. Bleiionen bei ~20° C für das Stoffsystem: Pb^{++} | Pb^{++} H_2O / SO_4^{--} | NO_3^-

Kurve I: 1,0056 g $PbSO_4$ „F" als Adsorbens.
Kurve II: 1,5084 g $PbSO_4$ „F" als Adsorbens.
Kurve III: 1,024 g $PbSO_4$ „G" als Adsorbens.

dingte zusätzliche Bleiionenkonzentration. Berücksichtigt man aber auch diese Werte und stellt man dann die Adsorptionsisotherme auf, so sieht man auch hier die Beziehung [3] mit hinreichender Genauigkeit erfüllt (Fig. 16).

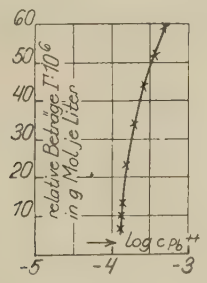


Fig. 16. Adsorptionsisotherme pot.-best. Pb^{++}-Ionen bei 20° C für das Stoffsystem: Pb^{++} | Pb^{++} H^+ H_2O / SO_4^{--} | NO_3^-

1,5 g $PbSO_4$ als Adsorbens in 60 ccm Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

Neue Versuche von Imre (49) am gleichen Stoffsystem, ausgeführt an zwei ungefähr ein bzw. zwei Monate alten Bleisulfatpräparaten, zeigen bei Präparat A keine mit Sicherheit feststellbare Adsorption, während beim anderen Präparat B durch direkte Konzentrationsmessung eine meßbare Adsorption nachweisbar war. Jedoch reichen die Werte zur Aufstellung der Adsorptionsisotherme nicht aus.

h) Stoffsystem:

Pb^{++}	Pb^{++} H_2O
CrO_4^{--}	(CrO_4^{--}) NO_3^-

Die Adsorption von Bleiionen an Bleichromat ist von Imre (50) mit Hilfe eines „photoelektrischen Kolorimeters" untersucht worden. Trägt man die gefundenen Γ-Werte in Abhängigkeit vom Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration der Bleiionen gemäß Beziehung [3] auf (Fig. 17), so streuen die Werte zu beiden Seiten einer Geraden. Man darf wohl annehmen, daß die Beziehung [3] gilt.

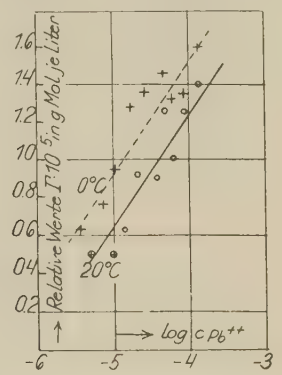


Fig. 17. Adsorptionsisothermen pot.-best. Bleiionen für das Stoffsystem, Pb^{++} | Pb^{++} H_2O / CrO_4^{--} | NO_3^-

Je 7 g $PbCrO_4$ als Adsorbens in 70 ccm Lösung.

Das gleiche Stoffsystem wurde von Imre (51) nochmals untersucht und auch hier gilt wohl in erster Näherung die Beziehung [3] $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ (Fig. 18).

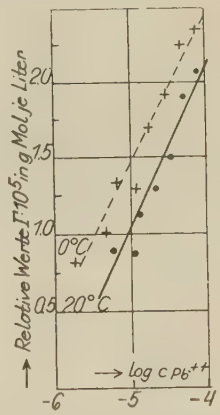


Fig. 18. Adsorptionsisothermen pot.-best. Bleiionen für das Stoffsystem: Pb^{++} | Pb^{++} H_2O / CrO_4^{--} | NO_3^-

Je 5 g $PbCrO_4$ als Adsorbens in 50 ccm Lösung.

i) Stoffsystem:

Pb^{++}	Pb^{++} H^+ H_2O
J^-	(J^-) NO_3^-

Imre (52) hat mit Hilfe der bereits angegebenen radioaktiven Methode die Adsorption von Bleiionen an Bleijodid bei 0° C untersucht. Berücksichtigt man bei der Gleichgewichtskonzentration der Bleiionen wiederum auch die von der Löslichkeit des Bleijodids

herrührende zusätzliche Bleiionenkonzentration, so findet man die Beziehung $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ erfüllt (Fig. 19).

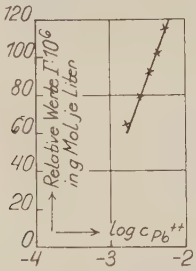


Fig. 19. Adsorptionsisotherme pot.-best. Bleiionen bei 0° C für das Stoffsystem: $\frac{Pb^{++}\ J^-}{Pb^{++}\ H^+ H_2O\ NO_3^-}$

4 g PbJ_2 als Adsorbens in 40 ccm Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

Bei den neuen, an einem zwei Monate alten Bleijodidpräparat von Imre (54) ausgeführten Adsorptionsmessungen konnte durch die offensichtlich begrenzte Genauigkeit der angewandten Methode eine Adsorption nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

k) Stoffsystem:

$$\frac{Pb^{++}\ Br^-}{Pb^{++}\ H^+\ H_2O\ (Br^-)\ NO_3^-}$$

Neben den bereits angegebenen untersuchten Stoffsystemen hat Imre (55) noch die Adsorption von Bleiionen an Bleibromid bei 0° C untersucht. Für die Gleichgewichtskonzentration der Bleiionen muß die durch die Löslichkeit des Bleibromids bedingte zusätzliche Bleiionenkonzentration berücksichtigt werden. Stellt man dann die Adsorptionsisotherme gemäß Beziehung [3] auf (Fig. 20), so

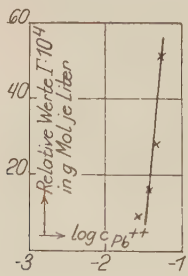


Fig. 20. Adsorptionsisotherme pot.-best. Pb^{++}-Ionen bei 0° C für das Stoffsystem: $\frac{Pb^{++}\ Br^-}{Pb^{++}\ H^+ H_2O\ NO_3^-}$

6 g $PbBr_2$ als Adsorbens in 30 ccm Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

sieht man, daß die Formel $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ erfüllt ist. Die hierbei verwendeten Werte für die Gleichgewichtskonzentration von $PbPr_2$ sind nur näherungsweise richtig, da das Löslichkeitsprodukt für das Bleibromid bei 0° C in saurer Lösung nicht bekannt ist.

l) Stoffsystem:

$$\frac{Pb^{++}\ Cl^-}{Pb^{++}\ H^+\ H_2O\ (Cl^-)\ NO_3^-}$$

Schließlich sei noch die Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Bleiionen an Bleichlorid bei 0° C nach den von Imre (56) angegebenen Werten aufgestellt. Wiederum ist die von der Löslichkeit des Bleichlorids herrührende Bleiionenkonzentration mit zu berücksichtigen. Man sieht, daß die Beziehung $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ erfüllt ist (Fig. 21), wobei die Bleiionenkonzentration im Adsorptionsgleichgewicht aus dem gleichen Grunde wie beim Bleibromid nur näherungsweise berechnet werden konnte.

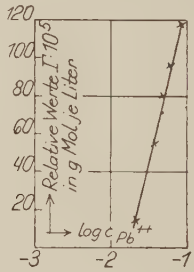
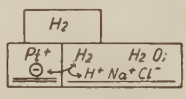


Fig. 21. Adsorptionsisotherme pot.-best. Pb^{++}-Ionen bei 0° C für das Stoffsystem: $\frac{Pb^{++}\ Cl^-}{Pb^{++}\ H^+ H_2O\ NO_3^-}$

12 g $PbCl_2$ als Adsorbens in 40 ccm Lösung; $HNO_3 = 4 \cdot 10^{-3}$ norm.

m) Stoffsystem:



A. Platonov (64) hat mit Hilfe der potentiometrischen Titration die Adsorption von H^+-Ionen an der Platin-H_2-Elektrode untersucht. Eine 0,0009 n HCl-Lösung wurde in Gegenwart von 1 n NaCl als Fremdelektrolyt mit einer 1 n NaCl + 0,024 n NaOH-Lösung titriert, wobei eine kleine Platinelektrode verwendet wurde. Danach wurde die gleiche Titration noch einmal mit einer, der geometrisch ausmeßbaren

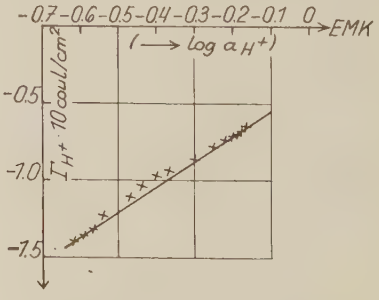
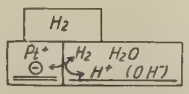


Fig. 22. Adsorptionsisotherme pot.-best. H^+-Ionen für das Stoffsystem: $\frac{H_2}{Pt^+\ H_2\ H_2O\ H^+ Na^+ Cl^-}$

Oberfläche nach, sehr viel größeren Pt-Elektrode ausgeführt. Aus beiden Titrationskurven läßt sich die Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Wasserstoffionen aufstellen. Fig. 22 zeigt die Abhängigkeit der Γ_{H^+}-Werte von der EMK., d. h. vom Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität, und man sieht, daß die Beziehung [3] erfüllt ist

n) Stoffsystem:



Falls platinierte Kohle, die von Wasserstoff bestimmten Partialdrucks bespült wird, in eine H^+- oder OH^--Ionen enthaltende Lösung taucht, kann man annehmen, daß die feste Elektrodenoberfläche infolge einer aktiven Adsorption mit Wasserstoff gesättigt ist. Diesen Wasserstoff denkt man sich bekanntlich in Atome zerspalten, und diese kann man sich wohl vollkommen in H^+-Ionen und Elektronen dissoziiert denken. Zur Erklärung des potentialbestimmenden Adsorptionsvorganges kann man außer dem im Phasensymbol dargestellten Elektronenübergang noch zwei andere Möglichkeiten in Betracht ziehen. Einmal können die Wasserstoffionen der festen Phase mit den Wasserstoffionen der flüssigen sauren Phase im Adsorptionsgleichgewicht stehen, oder es verbinden sich die Wasserstoffionen der festen Phase mit den OH^--Ionen der flüssigen (alkalischen) Phase zu H_2O. Dann hat man sich bei diesem System die elektrochemische Doppelschicht aus „adsorbierten" potentialbestimmenden H^+-Ionen und den erforderlichen Gegenionen aufgebaut zu denken.

Die Abhängigkeit der Adsorption der potentialbestimmenden Wasserstoffionen vom p_H-Wert der Lösung ist von Frumkin, Bach-Nikolajewa und Lifschitz (27) in einem großen Konzentrationsbereich von $p_H = 1$—13 untersucht worden. Die Messungen wurden bei einem Überschuß von 1 n NaCl und einem Wasserstoffdruck von 1 Atmosphäre ausgeführt. Dabei ist die durch Adsorption verschwindende Menge von H^+-Ionen oder, gleichbedeutend damit, die „durch Desorption entstehende Menge von OH^--Ionen" in den Lösungen bestimmt worden. In Fig. 23 ist das Untersuchungsergebnis entsprechend der Beziehung [3] dargestellt.

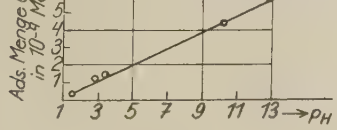
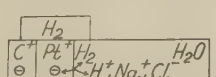


Fig. 23. Adsorptionsisotherme pot.-best. OH-Ionen (= H^+-Ionen-Desorption) nach Frumkin, Bach-Nikolajewa, Lifschitz für das Stoffsystem:



Schon früher ist von Bruns und Frumkin (28) das ähnliche Stoffsystem (gasbeladene platinierte Kohle) untersucht worden. Mit einer Adsorption von Wasserstoffionen ist gleichzeitig, wegen des aufrecht erhalten zu denkenden neutralen Gleichgewichtes zwischen fester Phase und gasförmigem H_2, eine äquivalente Entwicklung von H_2 verbunden, so daß man $-\Delta\Gamma_{H^+}$ aus dem H_2-Verbrauch der Gasphase entnehmen kann. Bei diesem Stoffsystem wird also bei abnehmendem c_{H^+} auch Γ_{H^+} kleiner werden. Trägt man nun die verbrauchte Menge Wasserstoff, die ein Maß für die Desorption der potentialbestimmenden Wasserstoffionen ist (29), in Abhängigkeit vom Logarithmus der H^+-Ionenaktivität auf (Fig. 24), so erkennt man, daß auch hier die Beziehung $\Delta\Gamma_{H^+} = k \cdot \Delta \ln_{II} a_{H^+}$ erfüllt ist.

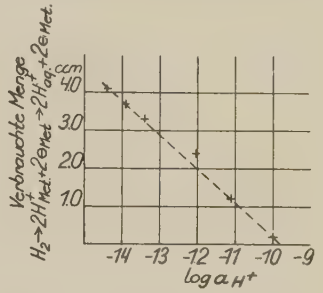
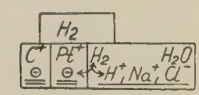


Fig. 24. Adsorptionsisotherme für das Stoffsystem:



o) Stoffsystem:

Ton, Al^{+++}	H_2O
	H^+, Ca^{++}
O^{--}, OH^- ⟷	OH^-, Az

Bär und Tendeloo (65) haben in ihren Arbeiten versucht, die Anschauungen über den Aufbau

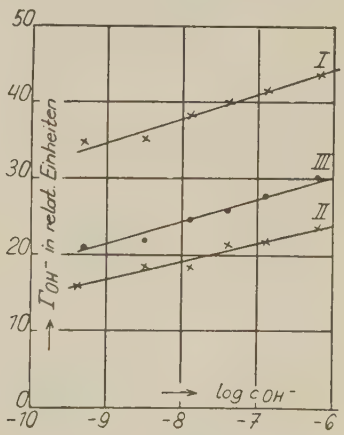
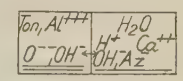


Fig. 25. Adsorptionsisotherme pot.-best. OH^--Ionen für das Stoffsystem:



Kurve I: Limburgischer Ton I.
Kurve II: Limburgischer Ton II.
Kurve III: Rothamsted, Sub Soil.

der Doppelschicht auch auf Tone zu übertragen, wobei angenommen wurde, daß der Ton und damit die Innenseite der Doppelschicht teilweise aus OH^--Ionen besteht. Bei ihren Untersuchungen wurde die adsorbierte Menge der potentialbestimmenden OH^--Ionen durch die zugehörige Menge der Gegenionen über einen Konzentrationsbereich von rund drei Zehnerpotenzen gemessen. In Fig. 25 sind für einige Tone die adsorbierten Beträge in Abhängigkeit von $p_{OH^-} = -\log c_{OH^-}$ gemäß Beziehung [3] aufgetragen, ferner ist eine Gerade hindurchgelegt. Innerhalb der Meßgenauigkeit findet man die Gleichung [3] $\Delta\Gamma_{OH^-} = k \cdot \Delta \ln c_{OH^-}$ erfüllt. Zahlenangaben über weitere, hier nicht angegebene Beispiele sind in Tabelle I der oben erwähnten Arbeit zu finden.

II. Zweifache Elektroden.

a) Stoffsystem:

Ag^+	⟷	Ag^- K^+ H_2O
J^-	⟷	J^- NO_3^-

Lottermoser und Petersen (30), Lange und Berger (31) sowie Kolthoff und Lingane (32) haben am Stoffsystem AgJ/Ag^+_{aq}, J^-_{aq} Adsorptionsuntersuchungen mit Hilfe der potentiometrischen Titration ausgeführt.

Das Vorhandensein von Adsorptionserscheinungen und die Beeinflussung der praktischen Potentialkurve bei der potentiometrischen Titration, insbesondere der sogenannte zeitliche Gang der Potentiale, waren schon länger bekannt, beispielsweise aus Arbeiten von Liebich (33) und Müller (34). Die abflachende Wirkung der Adsorption auf die Titrationskurve wurde von Lange und Schwartz (35) und etwa gleichzeitig von Lottermoser und Petersen (36) festgestellt. In der letztgenannten Arbeit wird bereits darauf hingewiesen, daß der waagrechte Abstand zwischen der abgeflachten realen und der steileren idealen Titrationskurve beim gleichen EMK-Wert ein Maß für die Menge der adsorbierten potentialbestimmenden Ionen darstellt. Die Verwendung dieses Unterschiedes zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit und zur Aufstellung der Adsorptionsisotherme wurde dann 1930 von Lange und Berger bekanntgegeben.

Lange und Berger (31) haben die Adsorption der potentialbestimmenden Ionen in Gegenwart eines überschüssigen Fremdelektrolyten untersucht. Da beim AgJ von vornherein nicht damit zu rechnen ist, daß im Äquivalenzpunkt die Adsorption der potentialbestimmenden Ionen gleich Null sei, haben Lange und Berger nur formal, zur Vereinfachung, im Äquivalenzpunkt $\Gamma_{J^-} = \Gamma_{Ag^+} = 0$ angenommen und die adsorbierten Beträge auf den Äquivalenzpunkt bezogen. Fig. 26 zeigt die aus Fig. 2a gewonnenen Adsorptionsisothermen. Man sieht, daß in dem betreffenden Konzentrationsbereich die relative Adsorption geradlinig mit der EMK, d. h. mit dem Logarithmus der Konzentration ansteigt.

Lottermoser und Petersen (37) haben zwar bereits im Jahre 1928 durch Anwendung der potentiometrischen Titration berechnete und reale Titrationskurven bei 20° C in Abwesenheit eines Fremdelektrolyten am gleichen Stoffsystem aufgenommen, jedoch nicht zur Aufstellung der Adsorptionsisotherme verwendet. Soweit sich aus dieser Arbeit experimentelle Werte entnehmen lassen, ergibt sich, daß die willkür-

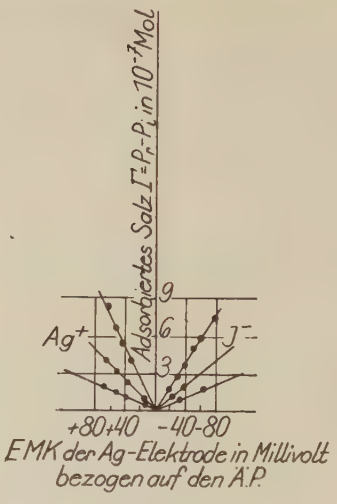


Fig. 26

Adsorptionsisotherme pot.-best. Ag^+- bzw. J^--Ionen für das Stoffsystem:

Ag^+	⟷	Ag^+, H_2O, NO_3^-
J^-	⟷	J^-, K^+

lich auf den Äquivalenzpunkt bezogenen Beträge Γ_{J^-} der adsorbierten J^--Ionen vom Logarithmus der Silberionenkonzentration gemäß der Beziehung [3] abhängen (siehe Fig. 27).

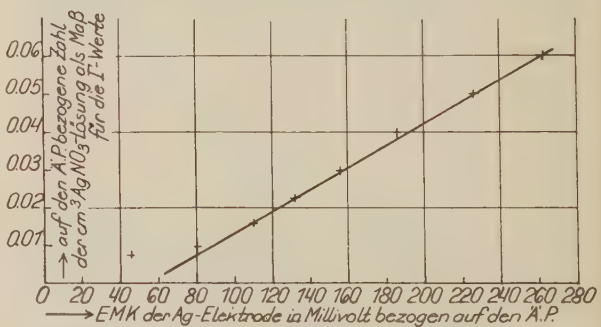

0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
→ auf den Ä.P. bezogene Zahl der cm³ $AgNO_3$-Lösung als Maß für die J^--Werte
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280
→ EMK der Ag-Elektrode in Millivolt bezogen auf den Ä.P.

Fig. 27. Adsorptionsisotherme pot.-best. Ionen bei 20° C für das Stoffsystem:

Ag^+	⟷	Ag^+, K^+, H_2O
J^-	⟷	J^-, NO_3^-

Anzeichen dafür, daß im Äquivalenzpunkt eine Ionenadsorption vorliegt, daß also dort Γ nicht gleich Null ist, waren schon vorhanden. So haben A. Lottermoser, W. Seifert und W. Forstmann (38) daraus, daß bei kolloidem Silberjodid die Flockungsgeschwindigkeit auf der sogenannten Silberseite größer ist als auf der Jodseite, geschlossen, daß die Adsorption in bezug auf den Äquivalenzpunkt nicht symmetrisch ist. Mit diesem Befund stimmt das Ergebnis einer nicht veröffentlichten Arbeit von E. Lange und E. Dorrer über die AgJ-Feintitration (35) überein, wo gefunden wurde, daß die Ausflockung des AgJ nicht im Äquivalenzpunkt, sondern auf der Silberseite eintritt (67). Auch aus Messungen des elektrokinetischen Potentials ζ von Lange und Crane (39) wurde vermutet, daß im Äquivalenzpunkt Jodionen

stärker als Silberionen adsorbiert werden. Schließlich haben Verwey und Kruyt (26), wie oben gezeigt, den Adsorptionsnullpunkt der potentialbestimmenden Ionen $\Gamma_{Ag^+} = \Gamma_{J^-} = 0$ bei der Silberionenkonzentration $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ n bestimmt.

Zu dem gleichen Ergebnis kamen später Kolthoff und Lingane (32), die am gleichen Stoffsystem in Gegenwart von HNO_3 und KNO_3 als Fremdelektrolyte die Adsorption bestimmt haben. Bei der potentiometrischen Titration wurde die EMK einer AgJ-Elektrode, die in eine 0,035 n HNO_3 und 0,01 n KNO_3 enthaltende $AgNO_3$-Lösung veränderlicher Konzentration tauchte, gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Mit einer bei 25° C (= 298° K) empirisch gefundenen, genauen Beziehung für die EMK dieser Kette: $EMK_{298} = 0{,}560 + 0{,}0591 \cdot \log a_{Ag^+}$ konnte für den Fall, daß vom AgJ keine Silberionen adsorbiert würden, die theoretische Titrationskurve berechnet werden (Fig. 2b, Kurve a). Die davon abweichende, experimentell gefundene Kurve (Fig. 2b, Kurve b) schneidet die theoretisch ermittelte Kurve beim EMK-Wert E = 0,215 Volt, d. h. bei $\log a_{Ag^+} = -5{,}85$. Der Schnittpunkt beider Kurven bedeutet, daß hier, auf der Silberseite, keine Adsorption stattfindet. In Fig. 28 sind die aus den schon in Fig. 2b angegebenen Titrationskurven gewonnenen Adsorptionsisothermen der potentialbestimmenden J^--Ionen bzw. Ag^+-Ionen dargestellt. Vom Werte $\log a_{Ag^+} = -5{,}85$ bis $\log a_{Ag^+} = -7{,}2$ folgt die Adsorptionsisotherme der Jodionen genau der Beziehung [3]. Die Abweichung von der Geradlinigkeit bei höheren Jodionenkonzentrationen führen die Verfasser auf verschiedene Gründe zurück, u. a. seien die EMK-Messungen in den sauren J^--Lösungen dann nicht sehr zuverlässig.

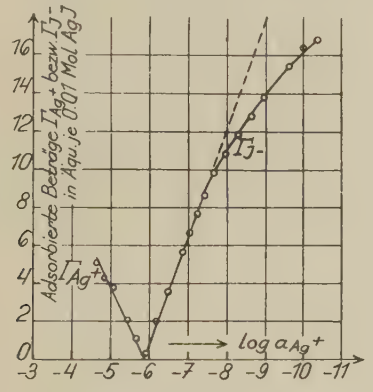


Fig. 28. Adsorptionsisothermen von Silber- und Jodionen an frisch gefälltem Silberjodid bei 25° C,

betreffend das Stoffsystem: $\frac{Ag^+ \rightarrow Ag^+ K^+ H^+ H_2O}{J^- \rightarrow J^- NO_3^-}$

Unabhängig von dem aus dem Schnittpunkt der theoretischen und experimentellen Titrationskurve ermittelten Adsorptionsnullpunkt ist dieser Punkt auch auf folgende Weise, nach einer schon von Lange und Berger (40) angegebenen Methode, bestimmt worden. Eine bestimmte Menge KJ wird zu einer $AgNO_3$-Lösung gegeben. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes liegt in der Lösung eine bestimmte Silberionenkonzentration bzw. -aktivität vor. Danach wird längere Zeit auf 90° C erhitzt und nach dem Abkühlen wird durch EMK-Messung der neue Wert der Silberionenaktivität bestimmt. Die Richtung, in der sich die EMK ändert, zeigt, ob J^-- oder Ag^+-Ionen desorbiert wurden. Vorzeichen und Größe der EMK-Änderung sind ein Maß für Art und Menge der desorbierten und damit vorher adsorbierten potentialbestimmenden Ionen. Wiederholt man den Versuch bei verschiedenen Ag^+-Konzentrationen (siehe Tab. I), so kommt man einmal zu dem Punkt, bei dem nach dem Erhitzen keine Konzentrations- und damit auch keine EMK-Änderung als Folge der Desorption auftritt. Die in der Tabelle I angegebenen Versuche 5 und 6 bestätigen den Befund von Verwey, daß der Adsorptionsnullpunkt für das Silberjodid beim Werte $\log a_{Ag^+} = -6{,}0$ liegt.

Tabelle I. Desorptionsversuche zur Bestimmung des Adsorptionsnullpunktes der potentialbestimmenden Ionen. Die Lösung enthält 0,035 n HNO_3.

Versuch	EMK in Volt		$\log a_{Ag^+}$		$\Gamma \cdot 10^6$ = desorbierte Beträge in Äquival. je 0,01 Mol AgJ
	vor dem Erhitzen	nach dem Erhitzen	vor dem Erhitzen	nach dem Erhitzen	
1	0,3285	0,3441	3,92	3,66	12,6 Ag^+
2	0,2977	0,3192	4,45	4,08	6,7 Ag^+
3	0,2673	0,3002	4,96	4,41	4,1 Ag^+
4	0,2431	0,2707	5,37	4,91	1,1 Ag^+
5	0,2061	0,2265	6,00	5,65	0,18 Ag^+
6	0,1999	0,171	6,12	6,60	0,07 J^-
7	0,1974	0,172	6,15	6,58	0,09 J^-
8	0,1828	0,077	6,40	8,19	(0,05) J^-

b) Stoffsystem:

$\frac{Ag^+ \rightarrow Ag^+ K^+ H_2O}{Br^- \rightarrow Br^- NO_3^-}$

c) Stoffsystem:

$\frac{Ag^+ \rightarrow Ag^+ K^+ H_2O}{Cl^- \rightarrow Cl^- NO_3^-}$

d) Stoffsystem:

$\frac{Ag^+ \rightarrow Ag^+ K^+ H_2O}{CNS^- \rightarrow CNS^- NO_3^-}$

Außer der bereits angeführten Untersuchung über die Adsorption an AgJ haben Lottermoser und Petersen (41) noch reale und berechnete Titrationskurven an Silberchlorid-, Silberbromid- und Rhodansilbersolen in Abwesenheit eines überschüssigen

Fremdelektrolyten aufgenommen. Daraus können Adsorptionsisothermen der betreffenden potentialbestimmenden Ionen entnommen werden. Für Cl^--Ionen (Fig. 29) und für Ag^+-Ionen (Fig. 30) an Silberchlorid, sowie für Ag^+-Ionen an Silberbromid (Fig. 32) und an Silberrhodanid (Fig. 33) liegen nur wenig Meßpunkte vor, und daher ist es nicht möglich, eine genaue Aussage treffen zu können. Immerhin weist besonders der Befund über die Adsorption der potentialbestimmenden Bromionen an Silberbromid (Fig. 31), wo genügend Meßwerte vorhanden sind, offensichtlich darauf hin, daß auch hier die Beziehung [3] $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln c$ gültig ist.

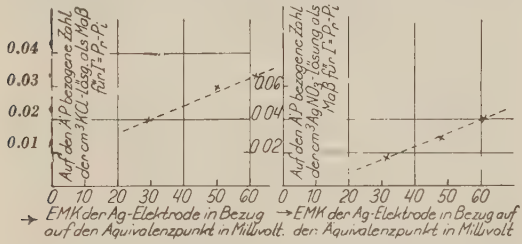


Fig. 29

Fig. 30

Adsorptionsisotherme potentialbestimmender Cl^--Ionen bei 20° C, Ag^+-Ionen bei 20° C,

betreffend das Stoffsystem: $Ag^+ \leftrightarrow Ag^+, K^+, H_2O$ / $Cl^- \leftrightarrow Cl^-, NO_3^-$

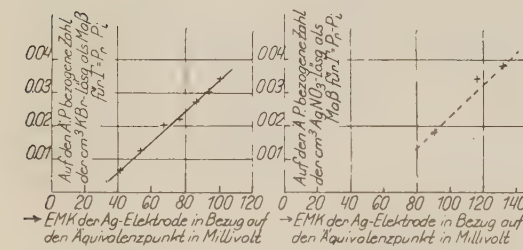


Fig. 31

Fig. 32

Adsorptionsisotherme potentialbestimmender Br^--Ionen bei 20° C, Ag^+-Ionen bei 20° C,

betreffend das Stoffsystem: $Ag^+ \leftrightarrow Ag^+, K^+, H_2O$ / $Br^- \leftrightarrow Br^-, NO_3^-$

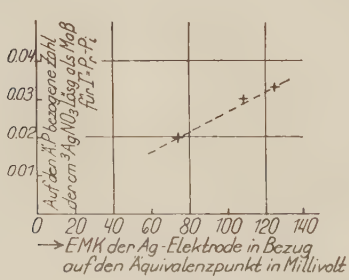


Fig. 33

Adsorptionsisotherme pot.-best. Ag^+-Ionen bei 20° C

für das Stoffsystem: $Ag^+ \leftrightarrow Ag^+, K^+, H_2O$ / $CNS^- \leftrightarrow CNS^-, NO_3^-$

E. Zusammenfassende Besprechung der obigen experimentellen Befunde.

Wie aus den Adsorptionsbefunden an den verschiedenen Stoffsystemen hervorgeht, ist die Beziehung [3] $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln a_i$ für die Adsorption der potentialbestimmenden Ionen in den meisten Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit gut erfüllt. In einigen Fällen scheint allerdings die der doppellogarithmischen Adsorptionsisotherme entsprechende Darstellungsmöglichkeit besser zu sein. Dies trifft z. B. für die Adsorption der Bariumsalze an Bariumsulfat zu (siehe D.I.e); doch wird in diesem Fall die meßbar in Erscheinung tretende Adsorption erst durch das veränderte Lösungsmittel — die Mischphase Alkohol-Wasser — hervorgerufen. Es könnten aber auch noch spezifische Meßfehler hereinspielen.

Auf die Frage, inwieweit sich ein etwa möglicher Einfluß der Gegenionenkonzentration auf die Adsorption der potentialbestimmenden Ionen bemerkbar macht, kann auf Grund der bisherigen Befunde noch keine endgültige Antwort gegeben werden. Vergleicht man z. B. die Messungen von Beekley und Taylor oder Verwey, die in Abwesenheit eines Fremdelektrolyten ausgeführt worden sind, mit den von Lange und Berger oder von Kolthoff und Lingane bei Gegenwart eines überschüssigen Fremdelektrolyten durchgeführten Versuchen, so findet man, daß auch im ersten Fall die Gleichung [3] gilt. Allerdings ist bei der Adsorption des Silberbenzolsulfonats, des Ag-Salzes der Benzoesäure und des β-naphthalinsulfonsaurenSilbers, wo keinFremdelektrolyt vorhanden ist, die Beziehung [3] nicht erfüllt. Um eine bestimmte, vielleicht allgemein gültige Aussage treffen zu können, inwieweit Gegenionen einen Einfluß auf die Adsorption potentialbestimmender Ionen haben, sind weitere Versuche nötig.

F. Adsorptionsnullpunkt und elektrokinetisches Potential.

Einige — vielleicht als Näherungsaussagen auffaßbare — Angaben über Adsorptionsnullpunkte sind bei A. Frumkin (68) zu finden. Die zu $\Gamma = 0$ gehörenden Konzentrationen bzw. Aktivitäten der po-

Tabelle II.
Zusammenstellung einiger Adsorptionsnullpunkte.

Phase I (fest bzw. flüssig	Phase II (Lösung)	Aktivität der potentialbestimmenden Ionen für $\Gamma = 0$
geätztes Silber[1])	1 n KNO_3	$a_{Ag^+} = 10^{-5}$
platinierte Kohle m. H_2 gesättigt[2])	$\sim$1 n Na_2SO_4 + H_2SO_4	$a_{H^+} = 10^{-1}$
Quecksilber[3])	KNO_3	$a_{Hg_2^{++}} = 10^{-36}$
Tl-Amalgame[4]) 41,5 Proz.	1 n Na_2SO_4	$a_{Tl^+} \sim 10^{-6}$
AgJ[5])	0,01 n KNO_3	$a_{Ag^+} = 10^{-6}$

[1]) Siehe diese Arbeit, Stoffsystem DI a. S. 93/94.
[2]) A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 245 (1933).
[3]) M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A. **156**, 254, Tabelle II (1931).
[4]) A. Frumkin und A. Gorodetzkaja, Z. physik. Chem. **136**, 459 (1928).
[5]) Siehe diese Arbeit, Stoffsystem DII a. S. 100/101.

tentialbestimmenden Ionen sind für einige Beispiele in Tabelle II zusammengestellt.

Es erhebt sich nun noch die Frage, ob das elektrokinetische Potential $\zeta = 0$ und der Adsorptionsnullpunkt $\Gamma = 0$ für ein gegebenes Stoffsystem zusammenfallen. Dies wäre von Bedeutung, weil bekanntlich die kolloidchemischen Flockungserscheinungen mit $\zeta = 0$ zusammenhängen (isoelektrischer Punkt). Kruyt und van der Willigen (57) haben bei ihren kataphoretischen Versuchen gefunden, daß der Wanderungssinn des Silberjodids in 5 und $8 \cdot 10^{-6}$ n Silbernitratlösungen weder positiv noch negativ ist, was mittelbar auf $\zeta = 0$ schließen läßt. Unmittelbare Messungen des elektrokinetischen Potentials liegen vor von Lange und Crane (39) (Fig. 34), wobei der

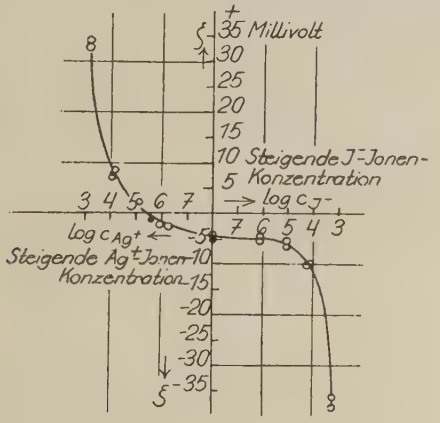


Fig. 34. Gemessene ζ-Potentiale des AgJ nach E. Lange und P. W. Crane

für das Stoffsystem:

$Ag^+ \leftarrow$	$\rightarrow Ag^+$,	H_2O
$J^- \leftarrow$	$\rightarrow J^-$,	NO_3^-
		K^+

Nullpunkt $\zeta = 0$ bei einer Silberionenkonzentration $c_{Ag^+} = 4 \cdot 10^{-6}$ n festgestellt wurde. Zusammen mit der oben erwähnten von Verwey und Kruyt (26) durchgeführten Bestimmung der Lage des Adsorptionsnullpunktes bei der Silberionenkonzentration $c_{Ag^+} = 10^{-6}$n (siehe Abschnitt D.I.d.) ergibt sich also, daß beim AgJ die beiden Nullpunkte $\Gamma = 0$ und $\zeta = 0$ zusammenfallen. Auch der Befund von Kolthoff und Lingane (32) bestätigt, daß beim AgJ die Flockung bei $\Gamma = 0$ erfolgt.

Versuche von P. F. J. A. Julien (58) deuten auf gewisse, noch bestehende Unsicherheiten hin, denn nach ihm verschiebt sich der Nullpunkt des elektrokinetischen Potentials im Laufe der Zeit. Auch nach Versuchen von Gorochowsky (59) soll der isoelektrische Punkt des Silberjodids etwas von der Konzentration der untersuchten Silberjodidsole abhängen, doch wurde bei diesen Versuchen die Adsorption von Silber- oder Jod-Ionen nicht berücksichtigt.

Wichtig wäre es, wenn sich das Zusammenfallen des Adsorptionsnullpunktes $\Gamma = 0$ mit dem elektrokinetischen Nullpunkt $\zeta = 0$ als allgemein gültige Regel herausstellen sollte; dann wäre man in der Lage, den Adsorptionsnullpunkt eines Stoffsystems aus dem verhältnismäßig leicht feststellbaren Flockungspunkt ermitteln zu können.

Schrifttumsverzeichnis.

1. Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung von E. Lange, Handb. d. Experimentalphysik **12** (2), 273 (Leipzig 1933).
2. Diese Bezeichnung erscheint uns gegenüber der bisweilen gebrauchten Bezeichnung „elektrolytische Doppelschicht" zweckmäßiger.
3. Siehe z. B. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald (1892), S. 253.
4. Über die Beteiligung von Dipolen an der Doppelschicht siehe z. B. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A. **156**, 253 (1931); daselbst weitere Literatur.
5. K. Fajans, Z. Elektrochem. **28**, 500 (1922).
6. W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928 (Quantentheorie und Chemie); J. N. Stranski, Z. physik. Chem. Abt. A. **136**, 259 (1928).
7. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A. (Bodensteinfestband), 249 (1931).
8. E. J. W. Verwey, Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloieden (Diss. Utrecht 1934), 6; A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 239 (1933). In beiden Arbeiten wird unter der Annahme einer konstanten Kapazität der Doppelschicht die Beziehung $\Gamma = k_1 + k \cdot \ln a_i$ bzw. $\Delta\Gamma = k \cdot \Delta \ln a_i$ abgeleitet.
9. Siehe die zusammenfassende Darstellung von O. Koenig, Handb. d. Experimentalphysik **12** (2), 376 (Leipzig 1933).
10. E. J. W. Verwey, Kolloid-Z. **72**, 191 (1935).
11. K. Fajans, Die chemische Analyse, Bd. 33: Neuere maßanalytische Meßmethoden (Stuttgart 1935), S. 169.
12. Siehe z. B. L. de Brouckère, J. Chim. physique **25**, 605 (1928); **26**, 250 (1929); **27**, 543 (1930).
13. Siehe z. B. E. J. W. Verwey, Chem. Rev. **16**, 377 (1935).
14. I. M. Kolthoff, J. physic. Chem. **40**, 1027 (1936).
15. M. Proskurnin und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A. **155**, 29 (1931).
16. Siehe z. B. W. Palmaer, Z. physik. Chem. **25**, 265 (1898); ebenda **28**, 257 (1899).
17. I. M. Kolthoff und Wm. M. Mc Nevin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1543 (1936).
18. J. S. Beekley und H. S. Taylor, J. physic. Chem. **29**, 942 (1925).
19. E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 175 (1930).
20. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1531 (1936).
21. H. v. Euler und Hedelius, Ark. Kem. Mineral. Geol. **7**, 1716 (1920).
22. H. V. Tartar und O. Turinsky, J. Amer. chem. Soc. **54**, 580 (1932).
23. H. v. Euler, Z. Elektrochem. **28**, 446 (1922).
24. Siehe 4. a. a. O., S. 247.
25. A. Lottermoser und A. Rothe, Z. physik. Chem. **62**, 365 (1908), Tabelle I. Dort sind die zur Aufstellung der Adsorptionsisotherme der potentialbestimmenden Ag^+-Ionen an AgJ verwendeten Werte angegeben. Auf S. 378, Tab. 16, und S. 380, Tab. 18, sind die entsprechenden Werte für das Stoffsystem AgJ/J^-_{aq} zu finden.
26. E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. Abt. A. **167**, 149 (1933).

27. Siehe hierzu A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 239 (1933).
28. B. Bruns und A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A. **147**, 125 (1930).
29. E. Lange und R. Berger, Z. physik. Chem. Abt. A. **147**, 470 (1930).
30. A. Lottermoser und W. Petersen, Z. physik. Chem. **133**, 69 (1928).
31. E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930).
32. Siehe 20. a. a. O., S. 1528.
33. Liebich, Die potentiometrische Titration von Halogensalzen mit Silbernitrat. Dissertation (Dresden 1920).
34. Siehe z. B. E. Müller, Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden-Leipzig 1932), 70.
35. E. Lange und E. Schwartz, Z. physik. Chem. **129**, 118 (1927).
36. Siehe 30. a. a. O., S. 74.
37. Siehe 30. a. a. O., S. 96, Fig. 14. Der Abstand zwischen realer und berechneter Titrationskurve ergibt die willkürlich auf den Äquivalenzpunkt bezogenen Γ-Werte.
38. A. Lottermoser, W. Seifert und W. Forstmann, Kolloid-Z. **36** (Zsigmondy-Festschrift), 230 (1925).
39. E. Lange und P. W. Crane, Z. physik. Chem. Abt. A. **141**, 225 (1929).
40. E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 985 (1930).
41. Siehe 30. a. a. O. Die zur Aufstellung der Adsorptionsisothermen benötigten Werte sind aus folgenden Figuren der Arbeit von Lottermoser und Petersen entnommen: S. 76, Fig. 2 (Kurve 1 und 2), Adsorption potentialbestimmender Ag^+-Ionen an AgCl; S. 80, Fig. 4 (Kurve 1 und 2), Adsorption potentialbestimmender Cl^--Ionen an AgCl; S. 82, Fig. 6, Adsorption potentialbestimmender Ag^+- und Br^--Ionen an AgBr; S. 106, Fig. 18, Adsorption potentialbestimmender Ag^+-Ionen an AgCNS.
42. W. Nernst, Über Berührungselektrizität, Beil. Ann. Phys. **58**, 11 (1896); H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **1**, 925 (1882); W. Palmaer, Z. physik. Chem. **25**, 265 (1898); ebenda **28**, 257 (1899).
43. Siehe 9.; weitere Literatur über die Elektrokapillarkurve bei A. Frumkin, Ergeb. exakt. Naturwiss. **7**, 240 (1928).
44. M. Andauer und E. Lange, Z. physik. Chem. Abt. A. **162**, 241 (1932); ferner E. Lange, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 262 (1933).
45. Über eine ausführliche Behandlung der hier berührten Fragen siehe E. Lange, Handb. d. Experimentalphysik **12** (2), 364 (Leipzig 1933).
46. F. Paneth und H. Vorwerk, Z. physik. Chem. **101**, 445 (1922).
47. L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A. **171**, 239 (1934).
48. I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2656 (1933).
49. L. Imre, Trans. Faraday Soc. **33**, 575, Tabelle II und 576, Tabelle III (1937).
50. L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A. **177**, 409 (1936).
51. Siehe 49. a. a. O., S. 577, Tabelle IV.
52. Siehe 47. a. a. O., S. 247, Tabelle V.
53. Siehe z. B. H. Freundlich und E. Hase, Z. physik. Chem. **89**, 417 (1915); I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2656 (1933); E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. Abt. A. **167**, 137 (1933).
54. Siehe 49. a. a. O., S. 575, Tabelle I.
55. Siehe 47. a. a. O., S. 246, Tabelle IV.
56. Siehe 47. a. a. O., S. 245, Tabelle III.
57. H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. **139**, 59 (1928).
58. Zitiert nach E. J. W. Verwey, Chem. Rev. **16**, 376 (1935).
59. G. N. Gorochowsky, J. physic. Chem. **39**, 465 (1935); siehe auch G. N. Gorochowsky und J. R. Protass, Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 122 (1935).
60. In den Bildern sind entsprechend der Arbeit über Phasensymbole von E. Lange, Z. Elektrochem. **40**, 655 (1934), feste Phasen durch doppelte Unterstreichung, flüssige durch einfache Unterstreichung gekennzeichnet.
61. A. Frumkin, Ergeb. exakt. Naturwiss. **7**, 235 (1928).
62. Über die zu einem elektrochemischen Zweiphasensystem I/II, außer den Galvanipotentialen ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$, gehörigen Voltapotentiale ${}^{I}\Delta^{II}\psi$ siehe die kürzlich in der Z. Elektrochem. **43**, 570 (1937) erschienene Arbeit von Otto Klein und Erich Lange.
63. Geschichtliche Bemerkungen über diese Isotherme, insbesondere über die bisweilen zu findende Bezeichnung als „Freundlich'sche" Adsorptionsisotherme siehe bei Wo. Ostwald und Ramon de Izaguerre, Kolloid-Z. **30**, 280 (1922); W. Biltz, Z. angew. Chem. **41**, 169 (1928); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **48**, 108 (1929).
64. Zitiert nach A. Frumkin und A. Slygin, Acta Physicochimica URSS. **4**, 911 (1936).
65. A. L. S. Bär und H. J. C. Tendelon, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1128 (1934); **54**, 566 (1935); Kolloid-Beih. **44**, 97 (1936).
66. Wo. Ostwald, Gedenkboek-van Bemmelen (1910), S. 3.
67. Siehe 40. a. a. O., S. 982. Der optimale Flokkungspunkt liegt beim EMK-Wert E = 210 mV in Übereinstimmung mit dem später von Kolthoff und Lingane gefundenen Nullpunkt der Ionenadsorption beim EMK-Wert E = 215 mV.
68. A. Frumkin, Physik. Z. Sowjetunion **4**, 252 (1933).

Die Anwendungen des Ultraschalls in der Kolloidforschung.

Von H. A. Wannow (Leipzig). (Eingegangen am 14. Juli 1937.)

Ultraschallwellen und ihre physikalischen, chemischen und biologischen Wirkungen sind ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, und sie haben in den letzten Jahren eine steigende Bedeutung für das gesamte Gebiet der Naturwissenschaften und der Technik erlangt.

In vorliegendem Sammelreferat, das eine Übersicht über die Anwendung des Ultraschalls in der Kolloidchemie geben soll, kann auf die vielen sonstigen interessanten Erscheinungen nicht eingegangen werden. Er wird an dieser Stelle auf die kürzlich erschienene Monographie von Bergmann (1) und auf die Referate von Hiedemann (2) und Schmid (3) verwiesen.

Eine kurze orientierende Gliederung sei vorausgeschickt:

I. Erzeugung von Ultraschall.

II. Kolloidchemische Wirkungen des Ultraschalls.

- A. Dispergierungen.
  1. flüssig in flüssig.
  2. fest in flüssig.
  3. Spaltung hochpolymerer Moleküle.
  4. thixotrope Verflüssigung.
  5. Peptisation
  6. flüssig in gasförmig.
- B. Koagulation.
  1. Koagulation von Aerosolen.
- C. Orientierungseffekte.
  1. Orientierung von anisodimensionalen Teilchen.

I. Erzeugung von Ultraschall.

Als Ultraschallwellen bezeichnet man Schallwellen, deren Frequenz oberhalb des Hörbereichs des menschlichen Ohrs liegt, d. h. oberhalb von 20 kHz (1 kHz = 1000 Schwingungen/Sek.). Die bis jetzt erreichte obere Grenze der Ultraschallfrequenz liegt bei 200000 kHz. Die Ultraschallwellen umfassen damit einen Wellenbereich von 1,5 cm—$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm in Luft und in Wasser von 7 cm bis $7 \cdot 10^{-4}$ cm. Um einen Vergleich zu geben, besitzt der Ton ā die Frequenz 0,435 kHz und damit eine Wellenlänge von 76 cm in Luft.

Für kolloidchemische Untersuchungen braucht man Schallgeber mit großer Intensität. Die drei wichtigsten Schallgeber hoher Intensität sind:

1. Der Luftstrahlgenerator von Hartmann.
2. Der piezoelektrische Schallgeber.
3. Der Magnetostriktionsschallgeber.

Hartmann (4) benutzte zur Erzeugung von Ultraschall einen aus einer Düse mit Überschallgeschwindigkeit austretenden Luftstrom, der einen Resonator zu kräftigen Schwingungen anregt. Es lassen sich auf diese Weise große akustische Leistungen in Luft erzielen. Der Hartmann'sche Luftstrahlgenerator ist für solche Untersuchungen besonders geeignet, bei denen große Intensitäten in Luft gebraucht werden, z. B. für Untersuchungen an Aerosolen.

Der piezoelektrische Schallgeber ist während des Weltkrieges von Langevin (5) erfunden worden, und zwar in Hinsicht auf die Verwendbarkeit für Unterwassersignale und dergleichen. Wood und Loomis (6) haben ihn jedoch zuerst für wissenschaftliche Zwecke verwendet.

Quarz, Seignettesalz, Turmalin und Zinkblende haben die Eigenschaft, daß bei Dehnung oder Kompression auf bestimmten Kristallflächen Ladungen auftreten (piezoelektrischer Effekt). Umgekehrt erfahren diese Kristalle in einem elektrischen Feld Kompression oder Dehnung.

Für die piezoelektrischen Schallgeber werden im allgemeinen Quarzplatten verwendet, weil sie von allen piezoelektrischen Kristallen die größte mechanische Festigkeit besitzen. Die Quarzplatten werden in geeigneter Weise, unter Berücksichtigung der optischen und elektrischen Achsen, aus dem Quarzkristall geschnitten.

Bringt man nun eine solche Platte in ein elektrisches Wechselfeld, dies geschieht durch Anlegen von Metallelektroden — häufig verwendet man auch aufgestäubte Elektroden —, so schwingt die Platte im Rhythmus des Wechselfeldes. Starke Ultraschallwellen erhält man nur dann, wenn die Platte in der mechanischen Grundschwingung oder in einer Oberschwingung angeregt wird. Durch die Dicke der Quarzplatte ist ähnlich wie bei einer Stimmgabel die Eigenschwingung bestimmt. Für die meisten kolloidchemischen Untersuchungen werden Platten von einigen Millimetern bis ein Zentimeter Dicke und von mehreren Zentimetern Durchmesser verwendet, häufig, da viel billiger, kleine Platten, die mosaikartig zusammengesetzt sind.

Das elektrische Wechselfeld zum Anregen des Piezoquarzes wird mit einem Röhrensender erzeugt. Für kolloidchemische Untersuchungen werden Röhrensender bis 2 kW Leistung bei Betriebsspannungen bis 50000 Volt verwendet. Die Schallenergie, die ein solcher piezoelektrischer Schallgeber leisten kann, ist außerordentlich groß, etwa 10 W/qcm. Die Schallenergie eines auf normale Zimmerlautstärke von 70 Phon eingestellten Lautsprechers beträgt, um einen Vergleich zu geben, 10^{-9} W/qcm, die Schallenergie eines Kanonenschusses 10^{-3} W/qcm. Diese hohen Schallintensitäten ergeben entsprechend hohe Schalldrucke. Läßt man die Quarzplatte in einem Ölgefäß schwingen, so daß die Schallwellen nach oben fallen, so bildet sich bei starken Sendern eine Ölfontäne von über 10 cm Höhe. Ausführliche apparative Angaben über piezoelektrische Sender siehe: Freundlich, Rogowski und Söllner (7), ferner bei Bergmann (1).

Eine weitere Methode zur Erzeugung von Ultraschall hoher Intensität ist der Magnetostriktionsschallgeber. Im Prinzip beruht er darauf, daß ferromagnetische Stoffe wie Eisen und Nickel beim Magnetisieren eine Längenänderung erfahren. Bringt man einen Eisen- oder Nickelstab in eine Spule, die von einem Wechselstrom durchflossen wird, so schwingt der Stab im Rhythmus der elektrischen Frequenz. Starke Intensitäten bekommt man auch hier nur dann, wenn der Stab in seiner Eigenschwingung erregt wird. Dieser Ultraschallsender eignet sich besonders gut zur Erzeugung von Ultraschall hoher Intensität bei niederer Frequenz.

II. Kolloidchemische Wirkungen des Ultraschalls.

A. Dispergierungen.

1. Flüssig in flüssig. Die große mechanische Energie der intensiven Ultraschallwellen äußert sich auch darin, wie Wood und Loomis (6) zuerst zeigten, daß überschichtete nicht mischbare Flüssigkeiten, wie z. B. Benzin/Wasser, Öl/Wasser, Paraffin/Wasser und sogar Quecksilber/Wasser bei Beschallung Emulsionen bilden, die meist recht stabil sind.

Schichtet man derartige nicht mischbare Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Benzol, übereinander und läßt die Ultraschallwellen von unten her einwirken, so sieht man, wie das Benzol rasch trübe wird, während das darunter befindliche Wasser sich nur langsam trübt. Es hat den Anschein, als ob das Wasser durch die kräftigen Schwingungen in das Benzol geschleudert wird. Dieser Emulgierungsmechanismus ist jedoch wesentlich komplizierter und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

Richards (8) weist auf die Bedeutung der schwingenden Glaswand des Gefäßes bei der Emulgierung durch Ultraschall hin. Daniewski (9) zeigt, daß bei dem System Petroleum/Wasser die Bildungsgeschwindigkeit der Emulsion frequenzabhängig ist. Bei sehr hohen Schallfrequenzen (9000 und 3000 kHz) tritt keine Bildung einer Emulsion ein. Erst bei Frequenzen unter 1160 kHz wurde Emulgierung beobachtet.

Bull und Söllner (10) untersuchten durch Ultrabeschallung hergestellte Emulsionen von Quecksilber in reinem Wasser und in wässerigen Lösungen von Ammoniak, Zitraten, Vuzinchlorhydrat. Die Teilchen des durch Ultraschall dispergierten Quecksilbers sind grobdispers und weisen einen mittleren Teilchenradius von 0,5—1,2 μ auf. Metallisches Gallium läßt sich gleichfalls durch Ultraschall dispergieren. Es ist nicht notwendig, das Gallium vorher zu schmelzen, da es sich unter dem Einfluß der Schwingungen oberflächlich genügend stark erwärmt. Die Emulsion ist stabiler als die des Quecksilbers.

Rogowski und Söllner (11) weisen darauf hin, daß ein Fremdgas als dritte Phase den Vorgang der Emulgierung begünstigt, als auch die Eigenschaften der Emulsionen selber beeinflußt, indem es die Phasengrenzfläche verändert. Weiterhin zeigt Sata (12), daß speziell bei dem System Quecksilber/Wasser Sauerstoff als Fremdgas einen emulgierenden Einfluß hat.

Kremnev (13) weist ebenfalls auf die Rolle der Oxydationsfilme des Hg bei der Emulgierung sowie allgemein auf die Bedeutung von Grenzschichtreaktionen, besonders bei der Herstellung konzentrierter Quecksilberemulsionen hin.

Bei den Emulgierungen von Systemen vom Typ Öl/Wasser ist nach Bondy und Söllner (14) die Kavitation maßgebend beteiligt. Kavitation ist eine in der Hydrodynamik bekannte Erscheinung der Hohlraumbildung in Flüssigkeiten. Strömt Wasser mit großer Geschwindigkeit durch eine Verengung, so bilden sich hinter der Verengung, wo der hydrodynamische Druck kleiner ist als der Wasserdampfdruck, durch Zerreißen der Flüssigkeit kleine Hohlräume, die mit Wasserdampf gefüllt sind. Beim Zusammenstürzen dieser Hohlräume werden Stoß- und Scherkräfte von Tausenden von Atmosphären frei. Nach Föttinger (15) sind Korrosionen an Schiffsschrauben, Turbinen und dergleichen darauf zurückzuführen. Auch an Unterwasserschallsendern hat man ähnliche Korrosionen beobachtet. Es zeigte sich, daß Achateinsätze in Membranen bei einem Sender von 2,7 kHz und 100 Watt Leistung nach zwei Minuten Morsebetrieb Anfressungen von über 1 mm Durchmesser aufwiesen.

Der einfachste Weg Kavitation zu erzeugen ist der, daß man Dampf in seiner eigenen flüssigen Phase kondensieren läßt (singender Teekessel). Bondy und Söllner (14) zeigten, daß man auf diesem Wege hochdisperse Emulsionen vom Typus Öl/Wasser erzeugen kann, indem sie überhitzten Wasserdampf an die Grenzfläche Wasser/Öl leiteten und sich dort kondensieren ließen.

Eine Schallwelle ist ein periodischer Wechsel von Druck und Unterdruck. Bei intensiver Beschallung können erhebliche Unterdrucke entstehen, so daß die Flüssigkeit durch Dehnung zerreißt und sich kleine Hohlräume bilden, die durch den äußeren Druck zusammenstürzen. Die Bildung solcher Hohlräume findet in der Nähe der Grenzflächen statt und wird durch die Anwesenheit gelöster Fremdgase begünstigt, die als Lockerstellen wirken. Deshalb ist bei der Ultraschallemulgierung die Gegenwart von gelösten Gasen fördernd. Bondy und Söllner (13) beobachteten im Vakuum keine Emulgierung. Bei Erhöhung des äußeren Drucks steigt die emulgierende Wirkung des Ultraschalls, um bei 1500 mm Hg ein Maximum zu erreichen. Bei noch höheren Drucken als 1500 mm wurde eine Verringerung der emulgierenden Wirkung festgestellt, da der erhöhte äußere Druck der Bildung von Hohlräumen entgegenwirkt.

Typische Kavitation wurde von Söllner (16) bei der Ultrabeschallung von gasfreien Flüssigkeiten mit nicht zu hohem Siedepunkt (Benzin, Toluol) beobachtet. Die Hohlräume bilden sich in der Nähe der Grenzflächen. Im Vakuum und bei Anwendung eines hohen äußeren Druckes tritt keine Kavitation ein.

Der Ultraschallemulgierung von Quecksilber in Wasser liegt ein anderer Mechanismus zugrunde als der von Öl in Wasser. Bondy und Söllner (17) zeigen, daß die Kavitation an der Emulgierung nicht beteiligt ist, denn Emulsionsbildung tritt auch im Vakuum ein. Fremdgase fördern nicht die Bildung der Emulsion, sondern erhöhen die Stabilität der gebildeten Emulsion. Nach W. T. Richards (8) und den soeben genannten Forschern geht die Emulgierung folgendermaßen vor sich: Durch die Ultraschalleinwirkung wird Wasser in das Quecksilber eingepreßt, wobei sich Wasserblasen bilden, die von einer dünnen Quecksilberhaut umgeben sind. Beim Platzen dieses Films wird das Quecksilber in das Dispersionsmittel geschleudert. Diese Anschauung über den Bildungsmechanismus von Quecksilbersolen wurde schon von Nordlund (18) entwickelt, der die Dispergierung von Quecksilber in Wasser beim Schütteln untersuchte.

Neuerdings hat auch Kremnev (19) ausführlich gezeigt, daß speziell bei der Emulgierung von Hg eine Difformation des Hg in Form von dünnwandigen Blasen, wie sie schon von Mensbrügge, Boys u. a. beschrieben wurden, ein anscheinend notwendiges Vorstadium für die Emulgierung ist. Erst durch Platzen dieser kugelförmigen Filme entstehen die feinen Quecksilbertröpfchen; siehe Fig. 1 (ähnlich wie dies Lord Rayleigh beim Platzen von Seifenblasen gezeigt hat). Kremnev führt den günstigen Einfluß gelöster Gase bei der Ultraschalldispergierung auf die Erleichterung dieses Effekts durch ausgetriebene Gase zurück.

Fig. 1

In einer weiteren Arbeit zeigen Bondy und Söllner (20), daß bei der Ultraschallemulgierung die Konzentration des emulgierten Anteils rasch eine Endkonzentration erreicht. Dies ist die Folge der Wechselwirkung zwischen der emulgierenden und der koagulierenden Wirkung des Ultraschalls. Bei einer Hg-Wasser-Emulsion sinkt nach dem Entfernen des überschüssigen Quecksilbers die Konzentration nach zwei Minuten Beschallung von 5,8 auf 0,8 g/L. Die Dispergierung findet, wie oben beschrieben, im Innern des Quecksilbers durch Filmbildung statt, die Koagulation in der Flüssigkeit. Zwei Effekte, die bei überschüssigem Quecksilber einem Gleichgewicht zustreben. — Bei den Emulsionen des Öltypus, die einem anderen Emulgierungsmechanismus gehorchen (Kavitation), erfolgt sowohl Dispergierung als auch Koagulation an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten und an der Oberfläche. Die Koagulation im Ultraschallfeld ist um so schwächer, je kleiner die Teilchen sind. Bei Partikeln von kolloiden Dimensionen erfolgt keine Koagulation.

2. Fest in flüssig. Die Dispergierung fester Stoffe durch Ultraschall wurde zuerst von Richards und Loomis (8) beobachtet. Optisch leeres Wasser, welches in Glasgefäßen der Einwirkung der Schwingungen ausgesetzt wird, zeigt den Tyndall-Effekt, weil von den Gefäßwänden kleine Mengen Glas losgerissen werden, die das Wasser verunreinigen. Die Zerstäubung größerer Mengen fester Stoffe gelang erst eine Reihe Jahre später.

Worauf schon oben eingegangen wurde, konnten Bull und Söllner (10) nicht nur Quecksilber, sondern auch das niedrigschmelzende Gallium dispergieren. Die Autoren sind der Ansicht, daß es sich hier jedoch um eine Emulgierung handelt, da das niedrigschmelzende Metall ($F_p = 29{,}8°$) wahrscheinlich durch die Ultraschalleinwirkung oberflächlich schmilzt.

Marinesco (21) konnte niedrigschmelzende Metalle wie Alkalimetalle und leichtschmelzende Legierungen in Wasser, Glyzerin, Petroleum dispergieren. Die Metalle wurden dabei im geschmolzenen Zustand in Kontakt mit dem Dispersionsmittel gebracht, so daß wir es hier mit einer Emulgierung zu tun haben. Marinesco stellt sich den Emulgierungsmechanismus so vor, daß durch den Strahlungsdruck eine Metallschicht von der Dicke der Amplitude in das Wasser gehoben wird und dort in kugelförmige Teilchen zerbricht.

Rschevkin und Ostrowsky (22) gelang es, nicht nur niedrigschmelzende Metalle, sondern auch hochschmelzende Stoffe wie S, Sn, Bi, Cu, Pb und sogar Silber zu zerstäuben. Die Verfasser geben leider keine genauen Angaben über ihre Arbeitsweise. Die von ihnen erhaltenen Dispersionen von S, Sn und Pb haben nach ihren Angaben einen hohen Dispersitätsgrad und sind bei starker Beleuchtung blau gefärbt. Es sind echte kolloide Lösungen (mittlerer Teilchenradius $= 10^{-6}$ cm).

Nach Claus (23) erhält man im Widerspruch zu den genannten Forschern mit Hilfe der unmittelbaren Zerstäubung fester Metalle nur grobdisperse Systeme, deren Haltbarkeit recht beschränkt ist. Die besten Ergebnisse erzielte Claus bei der direkten Zerstäubung mit dünnen Folien, jedoch sind die Teilchen auch dann recht grobdispers. Zu hochdispersen Verteilungen kommt man, wenn die hochfrequenten Schallschwingungen mittelbar einwirken. Nach dem Claus'schen Metallzerstäubungsverfahren wird die Kathode während einer Metallsalzelektrolyse dem Ultraschall ausgesetzt, wobei das sich abscheidende Metall in hochdisperser Form in die Flüssigkeit zurückgeschleudert wird. In ähnlicher Weise findet eine Dispergierung dann statt, wenn durch eine chemische Reaktion Stoffe auf einer Trägersubstanz niedergeschlagen werden und die Trägersubstanz zu hochfrequenten mechanischen Schwingungen angeregt wird.

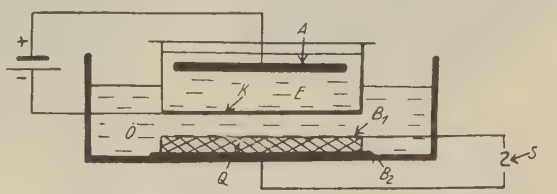


Fig. 2. Schematischer Aufbau der Apparatur zur Erzeugung hochdisperser Systeme (Claus).

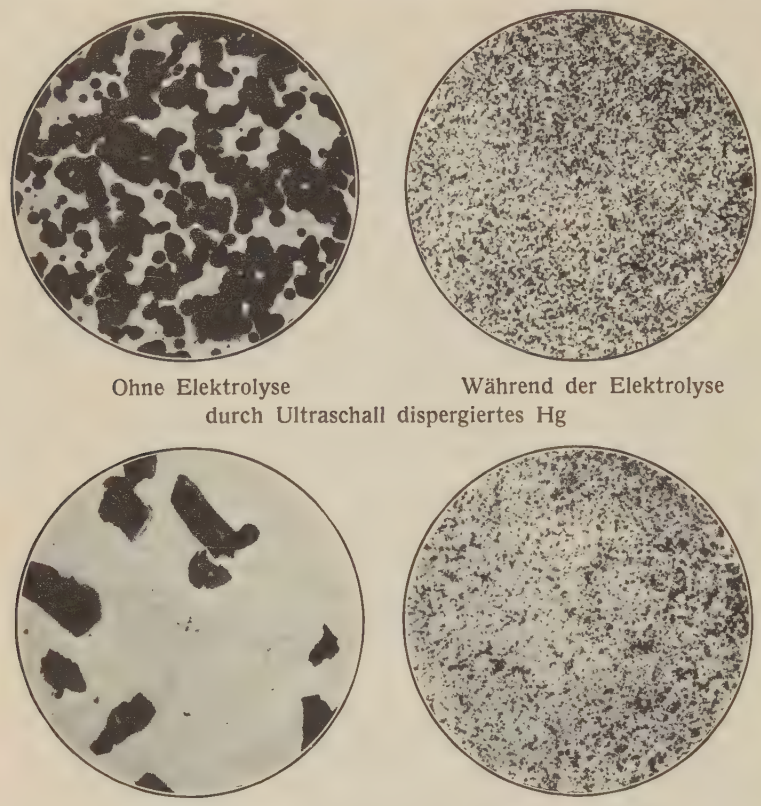
Fig. 2 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchseinrichtung. Die Schwingungen des Piezoquarzes Q werden durch Vermittlung der Isolierflüssigkeit Ö (z. B. Paraffinöl) auf den Boden des Elektrolytgefäßes K übertragen, der zugleich als Kathode dient. Der Kathode K gegenüber befindet sich die Anode A. Wird nun der Elektrolytstromkreis geschlossen und der Piezoquarz angeregt, so wird das sich auf der Kathode K abscheidende Metall in feinverteilter Form in die Flüssigkeit zurückgeschleudert.

Fig. 3 zeigt Mikrophotographien von Hg- und Ag-Dispersionen, hergestellt durch Ultraschall ohne Elektrolyse und mit Elektrolyse.

Wichtig ist die Wahl des Kathodenmaterials. Es eignen sich für die Herstellung hochdisperser Systeme blankpolierte, schwer galvanisierbare und gegen Ultraschall widerstandsfähige Metalle wie Tantal, V2A-Stahl und Chromargan. Ferner ist von Bedeutung die angelegte Galvanisierungsspannung, die Stromstärke und die Elektrolytkonzentration.

Mit Hilfe dieser Methode gelang Claus und Mitarbeitern die Darstellung von hochdispersem Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg, Ag, Pb, Bi, Pt, Au.

Diese Ultraschallzerstäubung kann technische Bedeutung z. B. zur Herstellung von Katalysatoren



Ohne Elektrolyse Während der Elektrolyse
durch Ultraschall dispergiertes Hg

Ohne Elektrolyse Während der Elektrolyse
durch Ultraschall dispergiertes Ag

Fig. 3
Dispergierung von Metallen in Flüssigkeiten durch Ultraschall (Claus).

und Solen für die chemische und pharmazeutische Industrie erlangen.

Eine weitere interessante Anwendung des Ultraschalls gibt Claus (24) an. Er zeigt, daß die Einwirkung von Ultraschall auf photographische Emulsionen während der Herstellung Kornzusammenballung verhütet und die Homogenität bedeutend verbessert. Ganz besonders deutlich ist dies nach langer Reifezeit festzustellen. Während z. B. nach einer Reifezeit von einer Stunde die mikroskopische Auszählung einer Emulsion, die ohne Ultraschalleinwirkung hergestellt wurde, auf einem Flächenstück von 2 qmm über 40 starke Kornzusammenballungen ergab, zeigte die gleiche Emulsion, aber unter dem Einfluß der Schwingungen erzeugt, die Anzahl von nur drei Zusammenballungen. Durch die Mitwirkung der Ultraschallwellen läßt sich die Reifung bis zu höherer Empfindlichkeit steigern, ohne daß die sonst eintretende Schleierbildung sich störend bemerkbar macht. Ferner wird durch die dauernde intensive Bewegung der Teilchen die Ausbildung bevorzugter Reifestellen vermieden.

Der Einfluß des Ultraschalls äußert sich auch darin, daß man sehr stabile und konzentrierte photographische Emulsionen herstellen kann. Der Ausfall des Halogensilbers ist bei hohen Konzentrationen gering und beträgt weniger als 10 Proz. des der üblichen Methode. Weiterhin sollen die Ultraschallwellen einen günstigen Einfluß auf den Sensibilisationsprozeß ausüben, dadurch, daß ein größerer Prozentsatz des sensibilisierenden Farbstoffs an das Korn gelangt und dort adsorbiert wird, wodurch die Farbempfindlichkeit der Emulsion erhöht wird.

Bisherige Versuche über nachträgliche Dispergierung des Halogensilbers mit Hilfe von Peptisatoren ergaben, daß die so hergestellten photographischen Emulsionen große Mängel besitzen (Verunreinigung des Bindemittels, Kornzusammenballungen, unvollständige Dispergierung usw.). In einer weiteren Arbeit zeigt Claus (25), daß man mit Hilfe von Ultraschall bindemittelfrei gefälltes Halogensilber so gut dispergieren kann, daß brauchbare Emulsionen entstehen.

Fig. 4 zeigt mikrophotographische Aufnahmen von Bromsilberemulsionen, die durch nachträgliche Dispergierung des bindemittelfrei gefällten Bromsilbers in Gelatine hergestellt wurden. Man erkennt deutlich die viel größere Feinheit der durch Ultraschalleinwirkung hergestellten Emulsion.

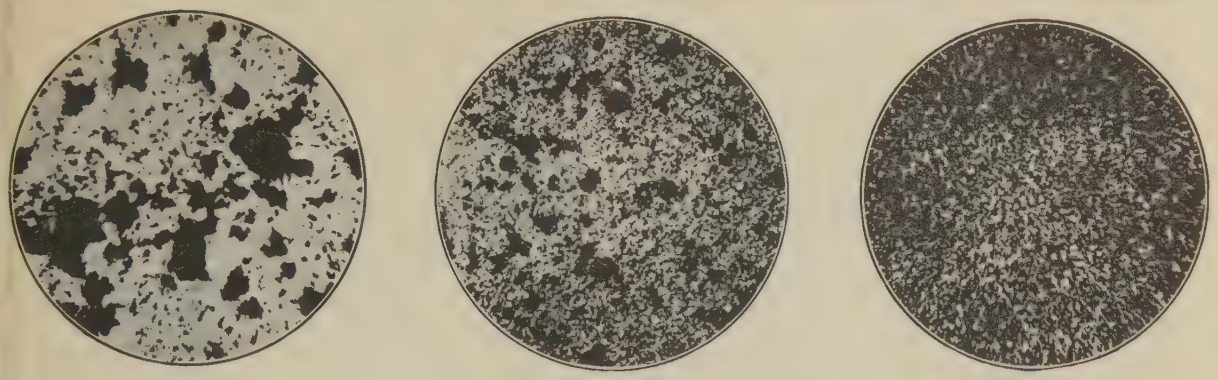
Die bessere Verteilung des Halogensilbers in der Gelatine macht sich auch in einem geringeren Ausfall bemerkbar. Der Ausfall beträgt bei praktisch brauchbaren Emulsionen, die ohne Einwirkung von Ultraschall hergestellt sind, 50 Proz. der gesamten hinzugefügten Halogensilbermenge, dagegen bei der Dispergierung durch Ultraschall nur 5 Proz.

Worin bestehen die Vorteile des neuen Verfahrens? Zunächst wird das zeitraubende Waschen der Emulsion erspart, denn man kann das Halogensilber vor der Dispergierung waschen. Ferner kann man das bindemittelfrei gefällte Halogensilber für sich optisch sensibilisieren und nachträglich dispergieren. Nach den bisherigen Methoden wird das Halogensilber in Gegenwart des Bindemittels angefärbt, wobei nur 15 Proz. des sensibilisierenden Farbstoffs vom Korn gebunden werden und die restlichen 85 Proz. die Gelatine färben und als störende Farbfilter wirken. Bei dem neuen Verfahren wird die nachteilige Anfärbung der Gelatine vermieden[1]).

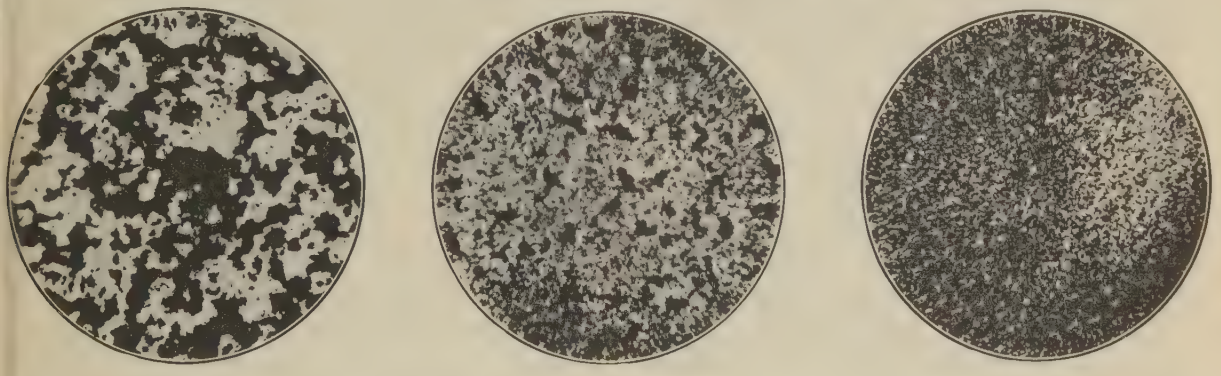
Claus sagt, daß die Emulsionen in ihren Emulsions- und photographischen Eigenschaften den höchstempfindlichen nach den gebräuchlichen Methoden erzeugten Bromsilbergelatineemulsionen nicht nachstehen und den besten photographischen Handelsplatten und Filmen gleicher Korngrößenklasse an Empfindlichkeit überlegen sind.

Dangers (26) hat systematisch das photogra-

[1]) Wie dem Verfasser kürzlich von sachkundiger technischer Seite mitgeteilt wurde, kann man neuerdings auch nach dem alten Verfahren ein wesentlich besseres Verhältnis erhalten.



a) Durch Rührwerk b) Durch Rührwerk-Erwärmung c) Durch Ultraschall
in Gelatine nachträglich dispergiertes bindemittelfreies AgBr (Claus).



a) 30 Sekunden b) 2 Minuten c) 5 Minuten
Einwirkzeitabhängigkeit der Schwingungen (Claus).
Fig. 4

phische Verhalten dieser neuen Emulsionen untersucht (Temperaturreifung, Beschaffenheit der Bromsilberkörner, Farbensensibilisierung).

3. Spaltung hochpolymerer Moleküle. Liegt ein Stoff von vornherein in kolloider Zerteilung vor, so kann er durch Ultrabeschallung noch weiter zerkleinert werden. Nach Scalay (27) können sogar hochpolymere Moleküle wie Stärke, Gummiarabikum und Gelatine durch intensive Ultraschalleinwirkung (2 kW, 722 kHz) gespalten werden. Bei Stärke nimmt die Viskosität rasch ab, was auf eine Abnahme der Molekülgröße schließen läßt. Weiterhin verschwindet bei der Ultraschalleinwirkung die blaue Jodfärbung der Stärke, und es tritt eine braune Färbung auf, die nach längerer Beschallung auch verschwindet, woraus Scalay schloß, daß die Spaltung der Stärke über Erythrodextrin mindestens bis Achroodextrin von statten geht (Erythrodextrin wird durch Jod braun gefärbt, während Achroodextrin keine Färbung mit Jod zeigt). Kolometrische Messungen stützen den Befund.

Bekanntlich wird eine wässerige Stärkelösung auch durch Erwärmung gespalten, und zwar genügen zur hydrolytischen Spaltung der polymeren Molekülketten 160° C. Um diese Depolymerisation durch Erwärmung auszuschließen, wurde bei der Beschallung die Stärkelösung durch Eis gekühlt, um die durch Ultraschall erzeugte Wärme abzuführen. Die Temperatur der Lösung stieg nicht über 50°. Die depolymerisierende Wirkung der Ultraschallwellen muß also einer Temperaturerhöhung von über 100° entsprechen. Die Rechnung zeigt, daß bei der verwendeten Schallintensität von 10 Watt/qcm die erzeugte Schwingungsenergie eines Wassermoleküls $= 2{,}4 \cdot 10^{-18}$ erg einer Temperaturerhöhung von nur 0,01° entspricht. Die Schwingungsenergie der Stärkemoleküle muß bei dem ca. 6000fachen Molekulargewicht der Stärke um die gleiche Größenordnung größer sein als die der Wassermoleküle. Scalay hält es für wahrscheinlich, daß die Spaltung der hochpolymeren Teilchen durch die Schwingungsenergie zustande kommt, indem diese Energie auf irgendwelche noch unbekannte Weise in die Aktivierungsenergie der äußerst schwachen hochpolymeren Bindung verwandelt wird.

Übrigens konnte Scalay Rohrzucker, wenn auch in schlechter Ausbeute, spalten. Eine 30proz. Rohrzuckerlösung zeigte nach 30 Minuten Beschallung gegenüber der Kontrollösung eine Reduktion. Aus der verbrauchten Menge der Fehling'schen Lösung zu schließen, betrug der Invertzuckergehalt 0,2 Proz.

4. Thixotrope Verflüssigung. Bei der Beschallung von thixotropen Gelen beobachteten Freundlich und Mitarbeiter (7) eine Verflüssigung. Untersucht wurden die thixotropen Eisenhydroxyd-, Aluminiumhydroxyd-, Bentonit- und Bariummalonatgele. Bringt man solche Gele in ein Ultraschallfeld und ist die Einwirkung genügend stark und andauernd, so erweisen sie sich als verflüssigt. Die Erstarrungszeit

der thixotropen Gele ist unabhängig von der Beschallungsdauer und dieselbe wie die der durch Schütteln verflüssigten Gele. Die Verflüssigung wird nicht von der bei der Beschallung auftretenden Wärme hervorgerufen, denn eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Gelbildung.

Die Verflüssigung der Gele geht von der Grenzfläche gegen Luft aus. Dies ist bei den Oxydhydratgelen an der Farbänderung des verflüssigten Anteils gut zu beobachten. Bringt man ein Aluminiumhydroxydgel, das von Luftbläschen durchsetzt ist, in ein Ultraschallfeld, so bewegen sich die Teilchen während der Schalleinwirkung nach oben, da an jedem Bläschen Verflüssigung eintritt. Interessant ist auch die Erscheinung, daß eine Glaskugel im thixotropen Gel bei der Einwirkung der Ultraschallwellen sinkt und beim Aussetzen der Strahlung stecken bleibt.

Ferner gelingt es durch Beschallung 1 Proz. Gelatinegele zu verflüssigen bzw. hochviskose Sole viel fluider zu machen; festere Gele werden nicht verflüssigt. Freundlich und Mitarbeiter führen die Viskositätsveränderungen der Gelatine bei der Beschallung weniger auf die mechanische Einwirkung als auf die gleichzeitig auftretende Erwärmung zurück. Die Viskosität der Gelatine nimmt bekanntlich mit steigender Temperatur rasch ab.

Bei nicht-thixotropen Gelen (Kieselsäure) wurde keine Verflüssigung beobachtet.

Freundlich und Söllner (28) zeigen, daß der Mechanismus der thixotropen Verflüssigung durch Ultraschall ähnlich ist wie der der Emulgierung und daß die Kavitation dabei eine maßgebende Rolle spielt. Im Vakuum mit Ultraschall behandelte Gele ergeben keine oder nur oberflächliche Verflüssigung, ähnlich wie Emulgierungen im Vakuum auch undurchführbar sind.

5. Peptisation. Freundlich, Rogowski und Söllner (7) beobachteten, daß von Gelatinestreifen, die mit Wasser bedeckt sind, bei der Beschallung soviel fortgelöst wird, daß sie fast momentan zusammensinken, während sie unbestrahlt noch lange Zeit ihre ursprüngliche Gestalt behalten und nur allmählich quellen. Feingepulverte Quecksilbersulfosalizylsäure wird ebenfalls augenblicklich peptisiert und gibt ein klares blasenfreies Sol. Auch die Herstellung von konzentrierten Aluminiumoxydsolen durch Peptisieren eines Aluminiumoxydgels in verdünnter Salzsäure verläuft unter der Wirkung des Ultraschalls bedeutend rascher und man erhält ein sehr homogenes Sol. Die Lösungsgeschwindigkeit von Kautschuk in Lösungsmitteln wie Anilin, Äther, Benzol usw. wird stark erhöht.

Die genannten Forscher führen die beschleunigte Peptisation auf die besonders kräftige Wirkung der Ultraschallwellen an Grenzflächen und auf dort auftretende lokale starke Erwärmungen zurück.

Eingehend haben sich Sata und Mitarbeiter (29) mit dem Einfluß des Ultraschalls auf die Kolloidlöslichkeit befaßt. Sie fanden, daß die Ultraschallwellen bei wasserhaltigen Niederschlägen wie Eisen-, Chrom- und Aluminiumhydroxyd eine spezifische Peptisationswirkung zeigen, die durch andere kräftige mechanische Einwirkungen nicht erzielt werden kann. Eisenhydroxyd, welches aus Eisenchlorid und Ammoniak hergestellt und bis zur negativen Ionenreaktion gewaschen wurde, wird im Ultraschallfeld peptisiert, was selbst durch langandauerndes Schütteln mit einer Maschine nicht gelingt. An ultraschall-stabilen Eisenhydroxyden, die durch Fällung des Niederschlags mit großem Ammoniaküberschuß erhalten wurden, konnte Sata zeigen, daß bei geringen HCl-Zusätzen eine kräftige Ultraschall-Peptisation auftritt (bei 30 Sekunden Beschallung ist die peptisierte Menge etwa 10mal so groß wie die bei 3 Stunden Maschineschütteln) und daß diese Peptisation der Bodenkörperregel gehorcht. Von großem Einfluß auf die Ultraschallpeptisierbarkeit sind die den Niederschlag verunreinigenden Ionen. NH_4^+-Ionen wirken koagulierend und die viel fester adsorbierten Cl^--Ionen peptisierend. Das im Autoklaven hochgereinigte Eisenhydroxyd zeigt mit HCl kein Peptisationsmaximum. Die Kolloidlöslichkeit nähert sich einem Grenzwert, wie es bei der molekulardispersen Löslichkeit der Fall ist (Dissolutionspeptisation nach Wo. Ostwald).

Weiterhin hat sich Sata mit der Ultraschall-Peptisation von Kohlepulver in Äther beschäftigt*). Die Versuche ergaben, daß in diesem Fall Wasser als Peptisator wirkt. Der genannte Verfasser erklärt die stabilisierende Wirkung des Wassers durch die Wechselwirkung zwischen der Adsorptionsaffinität Kohle/Wasser und der Lösungsaffinität Äther/Wasser.

6. Flüssig in gasförmig. Bei der Beschallung von Flüssigkeiten wie Benzin, Toluol, Wasser bildet sich über der Flüssigkeitsoberfläche ein weißer Nebel, der aber ziemlich unbeständig ist. Diese Erscheinung ist schon von Wood und Loomis (6) beschrieben worden, ist aber erst im vergangenen Jahr von Söllner (30) studiert worden, während der entgegengesetzte Effekt der Ultraschallwellen, die Koagulation von Aerosolen, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden ist.

Die Annahme, daß die Nebelbildung durch die Erhitzung der Flüssigkeit bei der Beschallung hervorgerufen wird, also auf einer Verdampfung und Kondensation beruht, kann leicht widerlegt werden. Gelöste nichtflüchtige Stoffe, z. B. Farbstoffe, gelangen in den Nebel. Damit ist der Beweis erbracht, daß es sich auch hier um eine Dispergierung durch Ultraschall handelt.

Nach Ansicht des obengenannten Forschers ist die Kavitation an der Grenzfläche die Ursache der Dispergierung der Flüssigkeit in Luft.

B. Koagulation.

1. Koagulation von Aerosolen. Bei der Einwirkung von Ultraschallwellen auf Aerosole beobachtet man vorwiegend koagulierende Wirkungen. Versuche dieser Art, die möglicherweise auch einmal technische Bedeutung erhalten können, sowie die theoretische Behandlung dieses Gebietes sind neben anderen vorwiegend von Andrade (31), Brandt, Freund, Hiedemann (32) und Parker (33) ausgeführt worden. Bei den Versuchen von Brandt, Freund und Hiedemann erweist sich in erster Linie die Verschiedenheit des Mitschwingungskoeffizienten der einzelnen Teilchen von Wichtigkeit; d. h. die Teilchen führen je nach ihrer Größe Schwingungen mit mehr oder weniger großen Amplituden aus, und durch ihr so erheblich vergrößertes scheinbares Volumen wird die Koagulationsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht (orthokinetische Koagulation). Bei der Bedeutung der richtigen Wahl der koagulierenden Schallfrequenz für ein Aerosol mit gegebenen Teilchengrößen sei hier der Gang ihrer Rechnungen kurz skizziert.

Es befinden sich kugelförmige Teilchen vom Radius (r) und der Dichte (d) in einem mit der Amplitude

*) Laut Mitteilung von Sata. Arbeit erscheint demnächst in Kolloid-Z.

(x_g) und der Frequenz (ν) schwingenden Gase mit der Zähigkeit (η). Nach dem hier zu Grunde gelegten Stokes'schen Gesetz beträgt dann der Reibungswiderstand, den die Teilchen erfahren: $W = 6\pi r\eta\Delta v$, wobei wir unter Δv die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gas und Teilchen verstehen. [Die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes für schwingende Bewegung wurde von Abbot, Yü Chen Yang und Berkowitsch (34) bis zu Geschwindigkeiten von 20 cm/Sek. bewiesen. Die Cunningham'sche Korrektur für die Inhomogenität des Mediums braucht bei den verwendeten Teilchengrößen noch keine Berücksichtigung zu finden. Wie Andrade feststellte, tritt keine Wirbelströmung um die Teilchen bei Reynold'schen Zahlen kleiner als 0,2 auf.] Mit diesem somit zulässigen Widerstandsfaktor nach Stokes und bei Einführung der Gasschwingungsgleichung $v_g = X_g(\cos\omega t)$ mit $\omega = 2\pi\nu$, ergibt sich für die Bewegung eines Partikels folgender Ansatz:

$$m\frac{d_2x}{dt^2} = W\left(\omega X_g \cos\omega t - \frac{dx}{dt}\right),$$

dessen Lösung neben einem aperiodisch abklingenden Einschwingungsglied folgenden Ausdruck liefert:

$$X_p = \frac{X_g}{\sqrt{\left(\frac{4\pi dr^2\nu}{9\eta}\right)^2 + 1}} \cdot \sin(\omega t - \varphi).$$

Die Teilchen führen also ungedämpfte Schwingungen aus, deren Amplitude relativ zu der des Gases bei gegebenen äußeren Bedingungen nur von Frequenz und Teilchengröße abhängt, und zwar nach der folgenden Beziehung:

$$\frac{X_p}{X_g} = \frac{1}{\sqrt{(\beta r^2\nu)^2 + 1}} \qquad \beta = \text{Konstante}.$$

Die Fig. 5 stellt diese Verhältnisse graphisch dar. Die beiden Linien geben den Zusammenhang zwischen r und ν, bei dem der Mitführungskoeffizient 0,8 bzw. 0,2 beträgt. Links von den Geraden schwingen die Teilchen praktisch vollkommen mit, rechts bleiben sie nahezu vollständig in Ruhe, in dem dazwischen liegenden Übergangsgebiet schwingen die Teilchen je nach ihrer Größe mit stark verschiedenerAmplitude. Die günstigste koagulierende Wirkung erhält man also nach dem Beispiel bei einem Sol mit Teilchengrößen von 0,8—2 μ bei einer Schallfrequenz von $\nu = 16$ kHz.

Die Fig. 6 ergibt eine experimentelle Bestätigung der errechneten Mitführungskoeffizienten. Die Teilchen in der Fig. a sind alle so klein, daß ein vollständiges Mitschwingen eintritt (Fall A in Fig. 5), während Fig. b den entsprechenden Fall (Gebiet B in der Fig. 5) repräsentiert, in dem die einzelnen Teilchen je nach ihrer Größe mit stark verschiedenen Amplituden schwingen. Die Autoren konnten in einem Rohr, das durch einen Hartmann-Generator zu kräftigen stehenden Schwingungen angeregt wurde (2 m lang, 30 mm Durchmesser), beim Durchströmen in der Minute etwa 200 L. hochkonzentriertes Aerosol (Tabakrauch, NH_4Cl) koagulieren. Die hierbei entstehenden Aggregate besitzen eine flockig zusammenhängende Struktur.

Eine Abschätzung der Koagulationsgeschwindigkeit kann nach einer Rechnung der Verfasser erfolgen, wenn man von einem Sol ausgeht, in dem sich z_0 kleine, vollständig mitschwingende und Z große, von der Schwingung unbeeinflußte, sich aber mit der Geschwindigkeit w durch das Gas bewegende Teilchen in der Volumeneinheit befinden. Die großen Teilchen werden auf ihrer Wanderung durch das Gas in der Zeit dt ein Prisma mit den Kanten $w \cdot dt$; $2X_g$; $(r+R)$ bestreichen, und die in diesem Volumen befindlichen kleinen Teilchen $dz = z_0 \cdot 2X_g \cdot (r+R) \cdot Z \cdot w \cdot dt$ einfangen. Durch Integration erhält man die Anzahl der kleinen Teilchen in Abhängigkeit von der Zeit zu:

$$z = z_0 \cdot e^{-2 \cdot X_g \cdot (r+R) \cdot Z \cdot w \cdot t}.$$

Im Unterschied zu diesem vorwiegend orthokinetischen Koagulationsmechanismus spielen bei den Versuchen von Andrade und Parker die hydrodynamischen Anziehungskräfte eine Rolle. Diese Kräfte, die im Anschluß an experimentelle Arbeiten von Bjerknes von König berechnet worden sind,

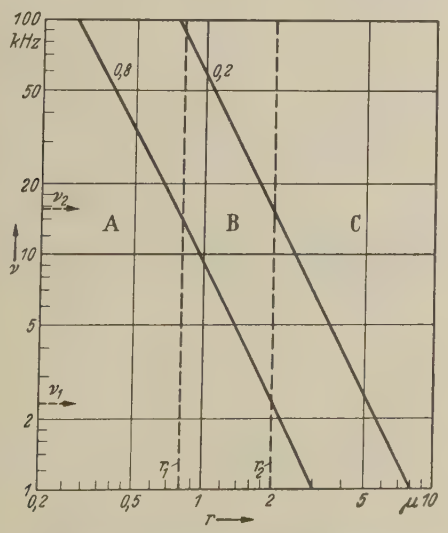
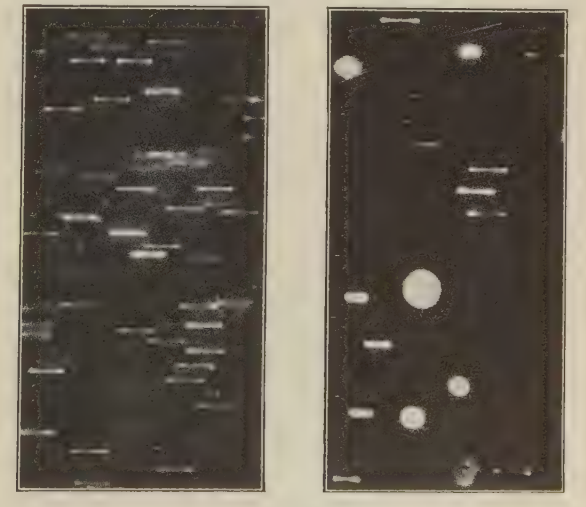


Fig. 5. Mitführungskoeffizient in Abhängigkeit von Teilchengröße und Schallfrequenz (Brandt, Freund, Hiedemann).



a) b)

Fig. 6 Mikroaufnahmen schwingender Schwebstoffpartikel: a) unterhalb, b) innerhalb des akustischen Übergangsgebietes (Brandt, Freund, Hiedemann).

treten dann auf, wenn sich die Teilchen gegenüber der Gasschwingung in Ruhe befinden, und eine wirbelfreie Strömung besteht (entsprechend Sog bei Strömung durch Verengungen). Unter diesen Voraussetzungen erfahren Teilchen, vom Radius r und im Abstand d der senkrecht zur Schwingungsachse liegt, eine Anziehungskraft $A = k \frac{r^6 w^2}{d^4}$, mit w = Gasgeschwindigkeitsamplitude, k = Konstante. Auf Grund dieser Kräfte kann man die Bewegungsgleichungen der Teilchen aufstellen und erhält für die Zeit t_0, nach der sich zwei Teilchen vom Anfangsabstand d_0 bis zur Berührung nähern, $t_0 = k'(d_0^5 - 32\, r^5)$. [Es sei hier bemerkt, daß Andrade hier für den Reibungswiderstand der Teilchen im Gas nicht das Stokes'sche Gesetz, sondern einen mit $r^2 \Delta v$ proportionalen Ansatz macht!] In einem Sol läßt sich aus der Konzentration und der Gesamtzahl der Teilchen ein mittlerer Teilchenabstand und Radius ausrechnen, und diese Werte in die obige Formel eingesetzt, ergeben eine Zeit, nach der im Durchschnitt je zwei Teilchen zusammengestoßen sind: $t = PN^{-1/3}$, bzw. aus den beiden Gleichungen die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Zeit ausrechnen, wenn man in die Beziehung: $-\frac{dN}{2N} = \frac{dt}{t_0}$ die entsprechenden Werte einsetzt, wobei man die folgende Differentialgleichung erhält: $\frac{dN}{N} = 2\, PN^{+1/3} \cdot dt$, die integriert lautet[2]): $t = G(N_0^{-1/3} - N^{-1/3})$, wo G eine Konstante und $N_0 = N$ bei $t = 0$ bedeuten.

Parker hat nun experimentell einen Zusammenhang zwischen Teilchenanzahl und der Zeit gemessen, und zwar bei einer Frequenz von 220 kHz durch Auszählen nach bestimmten Zeiten. Besondere Vorkehrungen schlossen Konvektions- und andere Störungen aus. Parker fand, daß N^{-3} ungefähr linear mit der Zeit zunimmt, und er erhielt bei der Koagulationsdauer von 8 Minuten nur noch 2,7 Proz. der Ausgangszahl. Die Untersuchungen, die allerdings mit der Theorie nicht vollkommen im Einklang stehen[2]), erfolgten am MgO-Aerosol.

C. Orientierungseffekte.

1. Orientierung von anisodimensionalen Teilchen. Burger und Söllner (35) beobachteten bei Anwendung eines schwachen Schallfeldes mit stehenden Wellen eine Orientierung von anisodimensionalen in einer Flüssigkeit suspendierten makroskopischen Teilchen (Glas, Quarz, Glimmer, Mosaikgold). Die Partikeln werden so ausgerichtet, daß ihre langen Achsen sich senkrecht zur Schallrichtung stellen. Die Orientierung äußert sich auch darin, daß ein Glitzern der Teilchen an den Wellenbäuchen auftritt. Bei kugelförmigen Partikeln tritt erwartungsgemäß keine Ausrichtung ein. Wie Versuche mit Quarzpulvern mit verschiedenen Teilchengrößen ergaben, werden große Partikeln schneller orientiert als kleine. Jedoch werden auch typisch kolloide Teilchen der V_2O_5- und Fe_2O_3-Sole ausgerichtet, wie ultramikroskopische Beobachtungen zeigen.

Bei konzentrierten Suspensionen von $CaSO_4\,2H_2O$, Kaolin, Solnhofer Schiefer, beobachteten Burger und Söllner eine erhebliche Beschleunigung der rheopektischen Verfestigung. Z. B. genügt bei Gipssuspensionen zur rheopektischen Verfestigung die Beschallungsdauer von wenigen Sekunden, während die spontane Erstarrung Minuten bis Stunden erfordert. Diese Beschleunigungserscheinungen treten bei schwachen Schallenergien auf. Bei Anwendung hoher Schallintensitäten tritt der entgegengesetzte Effekt ein. Bei den anisodimensionalen Gips- und Kaolin-Suspensionen wird die Verkürzung der Verfestigungszeit sowohl durch die Orientierung als auch durch die Zusammenballung der Teilchen im Schallfelde hervorgerufen, während bei den nahezu isodimensionalen Schieferteilchen der letzte Effekt verantwortlich ist.

[2]) Vgl. Diskussionsbemerkung Hiedemann, loc. cit.

Literaturverzeichnis.

1. L. Bergmann, Hochfrequente Schwingungen und Ultraschall. Naturwiss. **25**, 113 (1937); Chem.-Ztg. **61**, 47 (1937). Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik (Berlin 1937).
2. E. Hiedemann, Neuere Ergebnisse der Ultraschallforschung. Chem. Weekbl. **23**, 390 (1937).
3. G. Schmid, Ultraschall und chemische Forschung. Angew. Chem. **49**, 117 (1936).
4. J. Hartmann, A new method for the generation of sound-waves. Physik. Rev. (2) **20**, 719 (1922).
5. P. Langevin, Franz. P. Nr. 505903.
6. W. R. Wood und A. L. Loomis, The physical and biological effects of high-frequency sound waves of great intensity. Philos. Mag. (7) **4**, 417 (1927).
7. H. Freundlich, F. Rogowski und K. Söllner, Die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Gele, insbesondere thixotrope Gele. Kolloid-Beih. **37**, 223 (1933).
8. W. T. Richards, The chemical effects of high frequency sound waves II. J. Amer. chem. Soc. **51**, 1724 (1929); W. T. Richards und A. L. Loomis, ibid. **49**, 3086 (1927).
9. W. Daniewski, Étude sur la formation d'émulsion sous l'influence de fibration ultrasonores. Acta physik. polon. **2**, 45 (1933).
10. H. B. Bull und K. Söllner, Über Quecksilberemulsionen, die mit Hilfe von Ultraschallwellen hergestellt sind. Kolloid-Z. **60**, 263 (1932).
11. F. Rogowski und K. Söllner, Vorläufiger Bericht über die Bedeutung der Gasphase für die Bildung der Emulsionen. Z. physik. Chem., Abt. A **166**, 428 (1933).
12. N. Sata, Über die Bedeutung der Gasphasen für die mechanische Synthese disperser Quecksilbersysteme. Kolloid-Z. **71**, 48 (1935).
13. L. Kremnev, Über den Mechanismus des Emulgierungsprozesses. Kolloid-Z. **68**, 16 (1934).
14. C. Bondy und K. Söllner, On the mechanism of emulsification by ultrasonic waves. Trans. Faraday Soc. **31**, 835 (1935).
15. H. Föttinger, Hydromechanische Probleme des Schiffsantriebs (1932), 241.
16. K. Söllner, Experiments to demonstrate cavitation caused by ultrasonic waves. Trans. Faraday Soc. **32**, 1537 (1936).
17. C. Bondy und K. Söllner, The influence of gases on merkury emulsions prepared by ultrasonic waves. Trans. Faraday Soc. **31**, 843 (1935).
18. J. Nordlund, Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigenschaften der nach ver-

schiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosole. Kolloid-Z. **26**, 121 (1920).
19. L. Kremnev, Über die Theorie der Quecksilberemulgierung. Kolloid-Z. **67**, 171 (1934).
20. C. Bondy und K. Söllner, The mechanism of coagulation by ultrasonic waves. Trans. Faraday Soc. **32**, 616 (1936).
21. N. Marinesco, Préparation des colloides par dispersion ultra-sonique. C. R. Acad. Sci. **196**, 346 (1933); siehe auch Bull. Soc. roum. Physique **36**, 181 (1934).
22. S. N. Rschevkin und E. P. Ostrowsky, Die Herstellung von Emulsionen und Kolloidlösungen mit Hilfe des Ultraschalls. Acta physicochim. URSS. **1**, 741 (1934).
23. B. Claus, Über eine neue Methode und Einrichtung zur Erzeugung hochdisperser Zustände. Z. techn. Physik **16**, 80 (1935). B. Claus und E. Schmidt, Über die Erzeugung disperser Metallzustände durch Ultraschall. Kolloid-Beih. **45**, 41 (1936).
24. B. Claus, Über die Wirkung ultraakustischer Schwingungen auf photographische Emulsionen. Z. techn. Physik **15**, 74 (1934).
25. B. Claus, Über ein neues Verfahren zur Erzeugung photographischer Halogensilberemulsionen. Z. techn. Physik **16**, 109 (1935).
26. H. W. Dangers, Über die Eigenschaften von durch Ultraschallwellen in Gelatine peptisierten Halogensilbers. Z. Physik **97**, 34 (1935).
27. A. Scalay, Die Zerstörung von hochpolymeren Molekülen durch Ultraschallwellen. Z. physik. Chem., Abt. A **164**, 234 (1933). Intensitätsbestimmungen zur Erklärung der depolymerisierenden Wirkung der Ultraschallwellen. Phys. Z. **35**, 293 (1934).
28. H. Freundlich und K. Söllner, The influence of ultrasonic waves on gels. Trans. Faraday Soc. **32**, 966 (1936).
29. N. Sata und S. Watanabe, Über den Einfluß von Ultraschallwellen auf die Kolloidlöslichkeit von Metallhydroxydsolen. Kolloid-Z. **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1936).
30. K. Söllner, The mechanism of the formation of fogs by ultrasonic waves. Trans. Faraday Soc. **32**, 1532 (1936).
31. E. N. da C. Andrade, The coagulation of smoke by supersonic vibrations. Trans. Faraday Soc. **32**, 1111 (1936).
32. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Schwebstoffe im Schallfeld. Z. Physik **104**, 511 (1937) [hier Verzeichnis ihrer älteren Arbeiten]; ferner Kolloid-Z. **77**, 168 (1936); **76**, 272 (1936); **75**, 129 (1936).
33. R. C. Parker, Experiments on coagulation by supersonic waves. Trans. Faraday Soc. **32**, 1115 (1936).
34. Literaturangaben in Z. Physik **104**, 511 (1937).
35. F. J. Burger und K. Söllner, The action of ultrasonic waves in suspensions. Trans. Faraday Soc. **32**, 1598 (1936).

Referate.

I. Grenzschichtforschung.

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw.)

Junge, Ch., **Zur Frage der Keimwirksamkeit des Staubes.** (Meteorol. Z. **53**, 186, 1936.)

Da auch Öl- und Paraffintröpfchen, von denen Unbenetzbarkeit angenommen werden kann, Keimwirkung auf den übersättigten Wasserdampf haben, kann angenommen werden, daß im Kernzähler alle Teilchen erfaßt werden. R. E. Lg.

Olsen, J. C., und H. Maisner, **Vanadium-Katalysatoren. Ihr Verhalten und ihre Vergiftung durch Arsen in der Schwefelsäurefabrikation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 254, 1937.)

Die Vergiftung von Vd-Kontakten durch As im Gasstrom tritt stets auf und wird durch die Gegenwart von Ba-Beschleunigern in der Katalysatormasse nicht verhindert. Pr.

Hitchcock, L. B., **Der Mechanismus der Reaktion Gas—Flüssigkeit. Absorption von CO_2 in der Oberflächenschicht („batch absorption") durch gerührte Alkalilösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 302, 1937.)

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist proportional der Alkalikonzentration und umgekehrt proportional der Viskosität der Flüssigkeit. Dieselbe Gleichung gilt für KOH, NaOH und LiOH, woraus sich ergibt, daß die OH^--Konzentration den Absorptionsfaktor der CO_2 bedingt. Das Verhältnis K'/Z bei 30° und 40° stimmt mit dem typischen Verhalten der Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten überein. Ein Exponent b verschiebt sich linear mit der Temperatur. Entscheidend für die Absorptionsgeschwindigkeit der CO_2 bei den Bedingungen der Versuche ist die Diffusion der CO_2 durch den Flüssigkeitsfilm. Es gilt die Gleichung:

$$\frac{dS}{q\,dt} = \frac{K}{Z}(c_S + c_i)^b .$$ Pr.

II. Film- und Fadenforschung.

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Karschulin, M., **Über das periodische Inlösunggehen des Eisens in Salpetersäure.** (Arh. Hemiju Farmaciju **10**, 89, 1936.)

Es bildet sich eine rotbraune Oberflächenschicht aus Ferrostickoxyd $Fe[NO](NO_3)_2$, die durch HNO_3 in $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und NO zerfällt. R. E. Lg.

Bellia, C., **Die galvanomagnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten.** (Nuovo Cimento [N. 5] **13**, 441, 1936.)

Solange die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen sehr dünnen Bi-Schichten amorph sind, hat das

Magnetfeld keinen Einfluß auf den elektrischen Widerstand und den Koeffizienten des HCl-Effektes. Beides tritt aber auf, sobald die gleiche Schicht durch Erhitzen (unter dem Schmelzpunkt) kristallisiert ist. R. E. Lg.

Dobinski, S., **Die Struktur polierter Metalloberflächen.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**, 397, 1937.)

Al, Cu, Ni, Fe, Sn, Cd, Pb, Bi, selbst Ag und Au, die unter Wasser bei Luftzutritt poliert werden, geben einen Oxydfilm, der dicker ist als der beim Liegen der Metallplatte an der Luft entstehende. Durch Polieren unter Benzol kann man seine Bildung verhindern. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Remesow, I., und O. Sepalowa, **Physikalisch-chemische Untersuchungen über den kolloiden Zustand von Cholesterin, Cholesterinester und Lezithin. XII. Mitteilung: Die Reduktions-Oxydations-Eigenschaften des Cholesterins und seiner Derivate in kolloidem Zustande.** (Biochem. Z. **287**, 345, 1936.)

Zur Prüfung auf Redoxeigenschaften werden Cholesterinhydrosole in der Versuchsanordnung von Thunberg an Stelle von Bernsteinsäure als Wasserstoffdonator mit gut gewaschenem „atmungslosem" Kaninchenmuskel und mit Methylenblau in verschiedenen Puffergemischen bei O_2-Abwesenheit zur Einwirkung gebracht. Die vermutete Reduktionswirkung tritt bei 0,1—1,6proz. Solen im Bereich von p_H 7,0 bis 14 deutlich zutage und nimmt mit zunehmender Alkalität an Stärke zu. Unterhalb von p_H 6,5 hört der Effekt auf, was wahrscheinlich mit Dispersitätsänderungen des bei p_H 4,0 sichtbar koagulierten Cholesterinsols zusammenhängt. Die reduzierende Wirkung auf Methylenblau tritt auch mit Cholestenon auf, während die übrigen gesättigten und ungesättigten Cholesterinderivate sich als wirkungslos erweisen. Ebenso bleibt die Donatorwirkung bei Verwendung von Lezithinsolen und auch bei Gemischen von Lezithin- und Cholesterinsolen aus.

Wird der als Substrat in den Versuchen verwandte Kaninchenmuskel durch Extraktion mit Azeton von Sterinen befreit, so kann die als Wasserstoffdonator zugefügte Bernsteinsäure keine Reduktionswirkung mehr entfalten. Nach Zugabe der aus dem Muskelgewebe entfernten Sterine in Form eines Hydrosols zu dem inaktivierten System kann die Reduktionsfähigkeit nicht nur für Bernsteinsäure, sondern auch für Cholesterinsole allein wiederhergestellt werden. Eine entsprechende Reaktivierung des Muskelsubstrats kann auch durch mit Hilfe der Digitoninfällung gereinigtes und identifiziertes Cholesterin herbeigeführt werden. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß der die Thunberg'sche Redoxreaktion verursachende Katalysator das im Muskelsubstrat vorhandene Cholesterin ist.

KCN-Lösungen üben keinen ausgesprochen hemmenden Einfluß auf den Eintritt der Entfärbungsreaktion durch Cholesterinsole aus. Die bei steigenden Konzentrationen von KCN beobachtete Begünstigung der Reduktionswirkung wird auf einen peptisierenden Einfluß auf die Kolloidteilchen des Cholesterins zurückgeführt. Erst bei sehr großen Zyanidkonzentrationen tritt eine deutliche Hemmung der Reaktion auf, die allerdings mit einer Koagulation des Cholesterins verknüpft ist. Sch.

Remesow, I., und J. Sosi, **Physikalisch-chemische Untersuchungen über den kolloiden Zustand von Cholesterin, Cholesterinester und Lezithin. XIII. Mitteilung: Über das Quasi-Redoxpotential der Cholesterinsole.** (Biochem. Z. **287**, 358, 1936.)

Die in der vorhergehenden Untersuchung benutzten wässerigen Cholesterinsole rufen an Metalloberflächen bei O_2-Abwesenheit ein meßbares Redoxpotential hervor, das sich innerhalb von 2 Stunden einstellt und als „Quasi-Redoxpotential" aufzufassen ist, weil es nur an platinierten Elektroden ermittelt werden kann. An blanken Elektroden zeigt es einen sehr unregelmäßigen Verlauf. Für die Cholesterinsole nach Remesow betragen die E_H-Werte —0,338 Volt, bei Cholesterinsolen der Firma von Heyden —0,281 Volt. Durch Erhöhung des p_H wird die Potentialeinstellung begünstigt.

Das nicht von der Natur der Elektroden abhängige „Grenzpotential" wird am besten an blanken Ekletroden ermittelt. Es wird durch reversible Redoxsysteme in der Cholesterinlösung verursacht und ist wahrscheinlich auf die von Remesow für das Cholesterinmolekül nachgewiesene Tautomerie zurückzuführen. Sch.

Matsumoto, N., **Über die in verschiedenen anorganischen und organischen Medien entstandenen $PbCrO_4$-Kristalle.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **39**, 138 B, 1936.)

Läßt man es durch Umsetzung des Pb-Azetats mit Chromaten in Proteinen und Stärken entstehen, so ist es ebenso wie bei Zellulose in tetragonaler Form in intermizellaren Räumen eingebettet. R. E. Lg.

Tanaka, Y., und Sh. Kambara, **Studien über den Joule-Effekt des Kautschuks.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **39**, 363, 1936.)

Die beim Dehnen auftretende Erwärmung zeigt sich nach der Vulkanisation auch bei dem direkt aus Latex hergestellten Kautschuk. Depolymerisation vermindert, Polymerisation vermehrt sie. R. E. Lg.

Chambers, L. A., und E. W. Flosdorf, **Die Denaturierung von Protein durch Schallwellen hörbarer Frequenz.** (J. biol. Chemistry **114**, 75, 1936.)

Starke Schallwellen von 9000 Hz wirken auf 1 proz. Eialbumin und 1 proz. salzsaures Plastein wie Wärme. Da die Schallwirkung auf 2 proz. Albumin aus Pferdeserum ausbleibt, wird Verschiedenheit der Wärme- und Schallwirkung angenommen. Die Schallwirkung erfolgt immer nur dann, wenn durch einen Gasgehalt der Flüssigkeit Kavitation möglich ist. R. E. Lg.

Bhattacharyya, P. B., und K. Ganguly, **Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von elektrodialysierten Gelen von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Ferrihydroxyd und ihrer Mischungen. II.** (J. Indian chem. Soc. **13**, 547, 1936.)

Bei den genannten reinen Gelen bewirkt eine Sättigung mit Na-Ionen eine stärkere Adsorption von Wasserdampf als nach Sättigung mit K-, Ca- oder Mg-Ionen. Bei bestimmten Gel-Mischungen verschiebt sich der Einfluß dieser Ionenreihe und kann sich sogar umkehren. Das Verhalten der Gel-Mischung ist nicht aus dem der Einzelbestandteile zu berechnen. Bei Gel-Mischungen aus 35 Proz. SiO_2 und 65 Proz. Fe_2O_3 oder von 45 Proz. SiO_2 und 55 Proz. Al_2O_3 zeigt sich ein Maximum der Wasserdampfbindung. R. E. Lg.

Rutgers, A. J., u. J. Th. G. Overbeck, **Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden.** (Z. physik. Chem. Abt. A. **177**, 29, 1936.)

Die letztere zeigt eine größere Teilchenladung an als die erstere. Die Ursache ist: Nach Smoluchowski tragen die Kolloidteilchen eine festhaftende Wasserhülle, in der die Gegenionen frei beweglich sind. Die Leitfähigkeitsbesimmung erfaßt also sowohl die hierin befindlichen Ionen wie die im freien Wasser. Für die Elektrophoresegeschwindigkeit sind dagegen nach Helmholtz, Debye, Hückel nur die im freien Wasser maßgebend. R. E. Lg.

Schulz, H. R.-Wetzlar, **Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung.** (Z. Physik **99**, 666, 1936.)

Die gebräuchlichen Verfahren der Viskositätsbestimmung versagen bei Kolloiden, indem innerhalb mehr oder minder großer Bereiche der Geschwindigkeit und Scherkraft die rein hydrodynamische Betrachtungsweise versagt, da zusätzliche Vorgänge (z. B. „Zerbrechen" der Micellen bei großer Scherkraft) den Koeffizienten η der inneren Reibung beeinflussen. Man muß das Gebiet der „Strukturviskosität" (Ostwald) von dem normalen Poiseuilleschen Gebiet konstanten η's trennen. Verf. bringt Beispiele von Mineralöen, die solche funktionale Abhängigkeit des Koeffizienten η von Geschwindigkeit bzw. Scherkraft zeigen. — H. Schfr.

Kohler, D., **Über die Rolle des Kalziums bei der Quellung gewisser natürlicher organischer Kolloide.** (C. R. Soc. Biol. **124**, 618, 1937.)

Die Quellung getrockneter Laminariastücke in $CaCl_2$-Lösungen ist schwächer als in anderen Elektrolyt- oder Anelektrolytlösungen oder in reinem Wasser. Bringt man jedoch mit KCl, $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ vorbehandelte und dann getrocknete Laminariastücke in eine schwache Sodalösung, so quellen die mit $CaCl_2$ imprägnierten Stücke weitaus am stärksten; die Zeit-Quellungskurve ist außerdem in diesem Falle geradlinig, während die Quellung der anderen Laminariastücke mehr oder weniger rasch asymptotisch einem Endwert zustrebt. Der Quellungsendwert wird bei der mit $CaCl_2$ vorbehandelten Laminaria nicht erreicht, da diese rasch geliert. Das Kalzium, dessen pektinsaure Salze den größten Teil der Laminaria-Grundsubstanz bilden, scheint ganz allgemein bei der Quellung dieser Alge eine große Rolle zu spielen. P. M.

Chevalier, R., und S. Mathieu, **Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität von Hämatitpulver als Funktion der Korngröße.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 854, 1937.)

Unerwartet große Abnahme dieser Suszeptibilität mit abnehmender Korngröße. R. E. Lg.

Hermans, J. J., **Diffusionspotentiale, I.** (Chem. Weekbl. **34**, 25, 1937.)

Die Nernst'sche (kinetische) Theorie der Diffusion eines Elektrolyten, welche die Lösungen als ideal voraussetzt, gerät zu einem Ausdruck für das Diffusionspotential von der Form:

$$L = \frac{RT}{F} \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \log \frac{c_1}{c_2},$$

wo l_1 und l_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen sind. Bis jetzt wurde diese Formel nicht auf den nicht-idealen Fall ausgedehnt. Unter Anwendung der Debye-Hückel'schen Theorie der starken Elektrolyte läßt sich ziemlich leicht die kinetische Rechnung durchführen, und man erhält für das Diffusionspotential in erster Näherung (kleine Konzentrationen):

$$L = \frac{RT}{F} \frac{l_1 - l_2}{l_1 - l_2} \left\{ \log \frac{c_1}{c_2} + A \left(\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2} \right) \right\},$$

wo A eine aus bekannten Größen berechenbare Konstante ist. Diese Konstante enthält die Temperatur, die innere Reibung, die dielektrische Konstante und die Ladungen der Ionen, überdies aber auch die Wanderungsgeschwindigkeiten, und zwar in solcher Weise, daß A bald positives, bald negatives Vorzeichen hat. Die Formel läßt sich gut von den Experimenten bestätigen.

Die Diffusion eines Gemisches von Elektrolyten ließ sich bis jetzt nicht exakt behandeln. Eine Korrektur für die Interionische Wechselwirkung erscheint demnach als ziemlich übereilt.

Nichtsdestoweniger führt die Theorie schon im idealen Fall zu verschiedenen interessanten Schlüssen. Einer davon ist der Schluß, daß die Konzentration einer Ionensorte in der Mischung im Verlauf der Zeit Maxima und Minima aufweisen kann. Ein derartiges Maximum wurde tatsächlich beobachtet bei der Diffusion von NaCl 0,1 n in verdünntes NaOH, wo Phenolphthalein als Indikator diente. Ein entsprechendes Minimum in der Konzentration wurde sichtbar während der Diffusion von HCl 0,1 n in eine verdünnte Lösung von Indigokarmin. Autoreferat.

Chomse, H., **Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. I, II.** (Z. anorg. allg. Chem. **233**, 140 und 145, 1937.)

Wie mit Monokalziumphosphat lassen sich auch mit der freien Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure Organophosphore herstellen. Sie verhalten sich ähnlich wie die von E. Tiede mit Borsäure gewonnenen.

Im Vergleich zu diesen waren die von H. Kautsky hergestellten Farbstoffadsorbate an Silikagel viel stärker sauerstoffempfindlich, weil hier die organische Substanz ganz an der Oberfläche liegt, dem Sauerstoff also sofort zugänglich ist. Bei den Borsäurepräparaten liegt dagegen ein Teil des Organischen etwas unterhalb der Oberfläche.

Nicht nur die Fluoreszenz von Farbstoffen, sondern auch die von anderen organischen Molekülen kann bei Abwesenheit von Sauerstoff in Phosphoreszenz übergehen. R. E. Lg.

Traxler, R. N., H. E. Schweyer und L. R. Moffatt, **Die Viskositäten in Systemen flüssig—fest.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 489, 1937.)

Die mathematischen Ableitungen dieser Arbeit werden an Asphalt-Bindemittelmischungen geprüft.

Eine lineare Beziehung liegt vor zwischen ($\log^{10}$ Viskosität) und dem Volumen-Prozentgehalt des Festkörpers in einer Mischung einer zähen Flüssigkeit und des betreffenden pulverisierten Festkörpers:

$$\eta = C \cdot 10^{AF},$$

worin bedeuten:

η = Viskosität in Poisen,
F = Volumen des Festkörpers in Proz.,
A und C = Konstanten.

Je nach Art des Festkörpers wechselt die Viskosität. Ein entsprechender Index gibt das prozentuale Ansteigen der Viskosität an für jede einprozentige Volumensteigerung des Festkörpers. Diesen Index

nennen Verf. den Stabilitätsindex (S. I.) und finden die Beziehung:

$$(S.\,I.) = 100\ (10^{A}—1).$$

Die Werte für (S. I.) liegen zwischen 4,5 für Kalkstein- oder Graphitpulver und 21 für Asbest.

Anderseits ist die Viskosität einer gegebenen Flüssigkeits-Festkörper-Mischung η_m umgekehrt proportional der mittleren Schichtdicke d der Flüssigkeitsfilme, welche die festen Teilchen trennen; diese Dickenabstände gleichen den Hohlraumabständen zwischen den Körnern:

$$\eta_m = C/d.$$

Die d-Werte folgen aus der Gleichung

$$\log d = m\,B + b,$$

worin bedeuten:

m und b = Konstanten,
B = Porenvolumen in Proz. Pr.

Beischer, D., und A. Winkel, **Experimentelle Bestimmung der Größe magnetischer Elementargebiete von Nickel und Eisen.** (Naturwiss. **25**, 420, 1937.)

Die Verfasser hatten zeigen können (Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 1, 1936), daß die fadenförmige Kondensation, welche in den Aerosolen gewisser Farbstoffe eintritt, bedingt ist durch eine pyroelektrische Aufladung der Einzelkriställchen bei der Abkühlung. Diese Deutung durch polare elektrische Aufladung konnte nicht in Betracht kommen für die fadenförmige Aneinanderreihung der Teilchen in Ni- und Fe-Aerosolen, welche aus den Karbonylen in N-Atmosphäre erhalten worden waren. Hier konnte nur Magnetismus der Einzelteilchen in Betracht kommen. Der Beweis hierfür glückte dadurch, daß oberhalb des Curie-Punktes die Kettenbildung ausblieb. (Denn dort verschwinden die großen ferromagnetischen Momente des Ni und Fe.)

Mikroskopisch ließ sich die Größe der kleinsten Teilchen, aus denen die Metallfäden zusammengesetzt sind, nicht feststellen, da die so sichtbaren Kettenglieder wahrscheinlich schon aus kleinen Kriställchen zusammengesetzt waren. Scherrer-Aufnahmen ergaben beim Ni Prismen mit einer Grundfläche von $3{,}5 \times 6$ mμ und einer Länge von 21 mμ. Es ist dieses die Größenordnung und Gestalt der in der Weiss-Heisenberg'schen Theorie des Ferromagnetismus angenommenen Elementargebiete. Sie dürfen damit identifiziert werden.

Die Magnetisierung dieser Elementargebiete erfolgt spontan, nicht etwa unter dem Einfluß des magnetischen Erdfeldes. Bei Anlagerung eines Magnetfeldes sieht man im Ultramikroskop, wie die Fäden sich mit ihrer Längsachse in die Feldrichtung legen. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Wyckoff, R. W. G., **Die Isolierung hochmolekularer Eiweißstoffe mit der Ultrazentrifuge.** (Naturwiss. **25**, 481, 1937.)

Enzyme und gewisse Globuline lassen sich durch Aussalzen mit Ammonium- oder Magnesiumsulfat zur Kristallisation bringen. Für sehr viele andere Eiweißkörper ist dieses Verfahren zu gewaltsam. Hier ist die Extraktion, Reinigung und Kristallisation durch Behandlung mit der Ultrazentrifuge möglich. Benutzt wurde hier eine Modifikation der Luftturbine von Herriot (1925) mit 60000 Umdrehungen in der Minute. Mit ihr können Moleküle aus ihren Lösungen konzentriert werden, deren Molekulargewicht größer ist als das von Eialbumin (30000).

Hiermit wurde das Virus der Tabakmosaikkrankheit untersucht. Es ergibt sich ein Molekulargewicht von 17000000, also das 500fache des Eialbumins. Unter den Virusproteinen von Tierkrankheiten fanden sich sogar solche mit einem Molekulargewicht von 25000000. Die Debye-Aufnahmen zeigen Kristallstruktur. R. E. Lg.

Klein, W., **Über das spektrographische Verhalten von Serumultrafiltraten.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **246**, 224, 1937.)

Bei den ersten derartigen Versuchen hatte F. C. Smith (1928) nachgewiesen, daß das Spektrum des Ultrafiltrats hauptsächlich von der Harnsäure beherrscht ist. Um den spektroskopischen Nachweis (zwischen 2300 und 3200 Å) anderer Anteile möglich zu machen, wird hier die Harnsäure durch eine Urikase abgetaut. Bei Pneumonie und Urämie wurden besondere Absorptionen gefunden. R. E. Lg.

de Boer, J. H., **Über die Natur der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 301, 1937.)

Hiernach sind es neutrale Alkaliatome, benachbart von einem Halogenionenloch. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Schouten, C., **Strukturen und Texturen von synthetischen Platzwechseln im „offenen Raum".** (Econom. Geol. **29**, 613, 1934.)

Obgleich Umwandlungen von Erzmineralien mit verdünnten Lösungen den Vorgängen in der Natur eher entsprechen würden, entschloß sich Schouten zur Verwendung von gesättigten Lösungen, um Zeit zu sparen. Deshalb wurde auch mit Temperaturen bis zu 100° gearbeitet. Unter günstigen Bedingungen wurden in 14 Stunden Umwandlungstiefen bis zu 3 mm erreicht.

Für die Flotation ist wichtig die Einwirkung einer 85° warmen K_2S-Lösung auf Pyromorphit. Schon nach wenigen Minuten zeigt sich ein schwarzer Überzug von PbS. Die Struktur blieb erhalten. (Es kann hierbei HCl freiwerden durch Wirkung entstandener H_2S auf $PbCl_2$.)

Der aus Cerussit hervorgehende Bleiglanz dringt an Inhomogenitäten vor. — In H_2S-Gas kann das Mineral Tröpfchen „ausquetschen", welche das Eindringen des Gases hemmen.

Im allgemeinen gelingen die Umwandlungen um so leichter, je größer der Raumverlust dabei ist. [Deshalb sind für die Pseudomorphose von AgCl nach NaCl durch konzentrierte $AgNO_3$-Lösung mehrere Jahre nötig. Ref.]

Die Frage wird gestreift, aber nicht entscheidend beantwortet, ob es sich bei der konzentrischen Struktur gewisser Mineralien um zeitweise intermittierenden Absatz oder um rhythmische Fällung handelt.

Wenn auch bei den synthetischen Versuchen nur eine einzige Lösung einwirkte, so kann doch während der Einwirkungszeit deren Zusammensetzung sich so ändern, daß verschiedene Ersatzmineralien entstehen. R. E. Lg.

Hughes, A. L., **Photoleitfähigkeit in Kristallen.** (Rev. mod. Physics **8**, 294, 1936.)

Von den F- und U-Zentren der verfärbten Alkalihalogenid-Kristalle wird angenommen, daß sie einen Überschuß an Metallatomen haben. Das ist richtig für die F-Zentren, wenn der hocherhitzte Kristall mit Alkalidampf behandelt worden war oder wenn Elektronen in den erhitzten Kristall eingeführt worden waren oder nach Absorption von ultraviolettem Licht in den U-Zentren, die vorher im Kristall gebildet worden waren. Aber nicht erwiesen ist das bisher für die natürlich vorkommenden farbigen Kristalle oder bei den mit Röntgenstrahlen behandelten, ursprünglich farblos gewesenen Steinsalzkristallen.

Es ist nicht notwendig, daß es sich um neutrale Metallatome handelt. Nach Pohl handelt es sich wenigstens bei den F-Zentren um Metallionen und Elektronen, die sich voneinander dissoziiert haben. Die Elektronen sind hier mehr oder weniger gebunden an Lockerstellen, innere Oberflächen des Kristalls. Die positiven Ionen heben die von den Elektronen ausgehenden negativen Ladungen auf. Auch bei den U-Zentren ist ein stöchiometrischer Überschuß an Metallatomen vorhanden. Aber deren Bindungsvermögen ist viel größer. Auch bei Pohl ist ihre Beschaffenheit noch wenig sichergestellt. Er vermutet einmal, daß es sich um Neutralatome (mit etwas lockerer Bindung des Valenzelektrons) handelt, die hier und da ins Gitter eingelagert sind. De Boer vermutet, daß F-Zentren entstehen, wenn Alkalimetallatome adsorbiert werden an negative Ionen, die an inneren Oberflächen des Kristalls liegen. Nach de Boer sollen dagegen die Atome in den U-Zentren adsorbiert sein an positiven Ionen, die sich ebenfalls an inneren Oberflächen finden. R. E. Lg.

Hey, M. H., **Diffusion in zeolithischen Festkörpern.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **22**, 492, 1936.)

Die „zeolithische Diffusion", d. h. die Verschiebung löslicher oder flüchtiger Moleküle eines Kristalls zu benachbarten freien Gitterplätzen erfolgt gewöhnlich viel schneller als der Platzwechsel benachbarter Gitterbestandteile. R. E. Lg.

Hoffmann, J., **Photolyse des Natriumchlorids durch Röntgen- sowie β- und γ-Strahlen.** (Z. anorg. allg. Chem. **233**, 184, 1937.)

Auch bei vollkommen wasserfreiem NaCl tritt durch weiche Röntgenstrahlen eine Braunfärbung ein.

Selbst bei einem auf 400° erhitzt gewesenem Mg-freien NaCl-Pulver sind wohl noch Wasserspuren dafür verantwortlich zu machen, daß das Pulver allmählich zusammenklebt. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Model, A., **Über die Erzeugung von Ballungsbildern in kolloiden Cholesterinlösungen und cholesterinierten Lipoidgemischen durch Salz- und Säurewirkung.** (Z. Immunitätsforsch. **75**, 100, 1933.)

Die Ballungsreaktion von R. Müller (1929), welche serodiagnostische Bedeutung erlangt hat, ist hauptsächlich durch das Cholesterin veranlaßt. Denn mit Cholesterin allein kann man ebenfalls Ballungsbilder erhalten. Es wirkt anscheinend als hydrophobes Kolloid sensibilisierend auf die hydrophilen Anteile des Antigens. R. E. Lg.

Kitajima, T., **Untersuchungen über Verbindungen von Nukleinsäure mit Kaseinogen und über die Wirkung von Nukleinsäure auf die Fibrinogenkoagulation.** (J. Biochemistry **21**, 123, 1935.)

Bei einer Untersuchung über die Wirkung der Proteine auf die Oberflächenspannung von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe fand Sugino (1928), daß kleine Mengen von Nukleinsäure den isoelektrischen Punkt des Proteins stark verändern, meist aber die Oberflächenspannung unbeeinflußt lassen. Diese Änderung des isoelektrischen Punktes wird hier durch Untersuchungen am Kaseinogen dadurch gedeutet, daß die Nukleinsäure mit dem Protein eine stöchiometrische Verbindung eingeht. Dieses ist auch der Grund, weshalb nach Zugabe von Nukleinsäure die Gerinnung des Fibrinogens durch Thrombin verzögert wird. Da Ca-Nukleinat wenig dissoziiert ist, vermag eine geeignete Menge von Ca-Salz diese Wirkung wieder aufzuheben. R. E. Lg.

Küster, E., **Probleme und Ergebnisse der experimentellen Zellforschung.** (Ber. Oberhess. Ges. Natur-, Heilk., Gießen **17**, 127, 1936.)

G. Klebs hatte (1888) gefunden, daß die von ihm untersuchten Pflanzenzellen nach Entfernung des Kerns keine neue Membran um den bloßgelegten Protoplasmateil bilden. Das gilt aber nicht allgemein. Bei einer (mehrere cm großen) Zelle einer Schirmalge sah J. Hämmerling (1934), daß nach dem Zerschneiden auch die kernlosen Stücke sich umhäuteten. Der Kern scheint membranbildende Stoffe abzugeben. Diese sind bei der Schirmalge reichlich im Protoplasma enthalten, nicht aber bei den von Klebs untersuchten Zellen.

Zentrifugiert man Spirogyra-Zellen während der Teilung, so kann man nach Küster (1932) kernlose Zellen erhalten, die durch eine eigenartige Plasmabewegung auffallen. Andere Zellarten wachsen noch etwas, zeigen nach einiger Zeit aber Wachstumshemmung.

Starke Abkühlung oder Narkotika führen bei Spirogyra eine Verlagerung der Kernfigur herbei.

In künstlich zweikernig gemachten Zellen vereinigen sich die zwei Kerne zu einem. Dieser hat die doppelte Chromosomenzahl. Durch gewisse Chromosomenanteile kann Verkleinerung herbeigeführt werden.

Bei Laubmoosen kann auf andere Weise die Chromosomenmasse erheblich erhöht werden. Die Lebensfähigkeit wird nicht beeinträchtigt (v. Wettstein, 1924). Zellen mit doppelter Chromosomenmasse werden etwa doppelt so groß wie gewöhnliche.

Bei Bastardierungen kommt es darauf an, ob die beiden verschiedenen Kerne zu einem zusammentreten und ob der väterliche Kern das fremde Protoplasma verträgt. R. E. Lg.

Arnow, L. E., **Wirkungen, erzeugt durch Strahlungen auf Proteine und Aminosäuren.** (Physiol. Rev. **16**, 671, 1936.)

Zusammenfassung von 86 fremden Arbeiten. Einstimmigkeit herrscht darüber, daß der durch Strahlung bedingten Flockung eine Denaturierung des Proteins vorhergeht. Rajewsky unterscheidet beim zweiten Vorgang, der als rein physikalisch angesehen wird, noch den Zusammentritt der Teilchen und ihr Absetzen. Über das Wesen der Denaturierung herrscht noch keine Einigkeit. Meist denkt man an chemische Umwandlungen. Kruyt, der die Strahlenwirkung mit der von Alkohol oder Azeton auf lyophile

Sole vergleicht, sieht darin nur eine Wasserentfernung, also einen physikalischen Vorgang.
R. E. Lg.

Brewig, A., **Die Regulationserscheinungen bei der Wasseraufnahme und die Wasserleitgeschwindigkeit in Vicia Faba-Wurzeln.** (Jb. wiss. Bot. **82**, 803, 1936.)

Mit Hilfe mehrerer Mikropotetometer, in die eine unverzweigte Wurzel kommt, und des Fluoreszenzmikroskops wird die Wasseraufnahme quantitativ verfolgt, die danach nicht auf eine festgelegte Absorptionszone beschränkt bleibt. Infolge wechselnden Wasserbedürfnisses sollen Regulationen betätigt werden, durch welche die Lage des Absorptionsmaximums Verschiebungen erfährt; bei zunehmender Saugung des Sprosses wächst auch die Ausdehnung der Absorptionszone (und umgekehrt). — Nach Messungen der Wasserleitgeschwindigkeit nehmen die leitenden Flächen nach dem Sproß zu zu, infolge beträchtlicher Vermehrung des Gefäßwiderstandes gerade der jüngsten Organe in derselben Richtung aber auch die Wasseraufnahme in einem mehr als aus der Querschnittszunahme erwarteten Grade (Geschwindigkeit des Transpirationsstromes $\sim$0,5 bis 8 m/h). —r.

Ebster, H., **Die Wirkung von Alphastrahlung auf das Streckungswachstum.** (Jb. wiss. Bot. **83**, 423, 1936.)

Im Gegensatz zu Kilian's Versuchen mit Pharbitis hispida tritt bei Avena-Koleoptilen mit einer Emanation von $\sim$1,3—1,5 Millicurie keine radiotropische Reaktion auf; Längenwachstum und Keimlinge werden in hier beschriebener Weise unabhängig von der Einwirkungsdauer stark geschädigt. Ein unterschiedliches Verhalten von Geo- und Phototropismus konnte durch die Emanation nicht hervorgerufen und eine Grenze der Wachstumseinstellung bei Erhaltung tropistischen Reaktionsvermögens nicht ermittelt werden. —r.

Schmidt, H., **Plasmolyse und Permeabilität.** (Jb. wiss. Bot. **83**, 470, 1936.)

Eine Reihe niedrig-permeabler Zellen (Rhoeo discolor, Vallisneria spiralis, Callisia reptans, Majanthemum bifolium, Salvinia aurita, Allium Cepa, Sedum Sieberianum nehmen unplasmolysiert mehr Harnstoff bzw. Glyzerin auf als im plasmolysierten Zustande, und durch die Traubenzuckerplasmolyse wird die Permeabilität höchstens schwach gehemmt (vorwiegend lipoid-permeabel); hingegen nimmt die Permeabilität hoch-permeabler Zellen (Gentiana macrophylla, Lamium maculatum, Taraxacum officinale) durch Zuckerplasmolyse stark (bis auf $^1/_{30}$ für Harnstoff) ab (porenpermeabel, daher starke Abhängigkeit der Permeabilität vom Quellungsgrad und Einfluß der lyotropen Eigenschaften der Plasmolyticis: Permeabilitätszunahme durch K, Na, Li, -abnahme durch Sr, Ba, Ca, Äthyläther, Tannin, Methylalkohol, während Traubenzucker eine Mittelstellung einnimmt). — Nach Versuchen mit Äthylenglykol, Sulfoharnstoff und Malonamid an Lamium und Taraxacum hängt die plasmolytische Permeabilitätshemmung von der Zeit des eindringenden Plasmolytikums ab. —r.

Schnarf, K., **Zur Kenntnis des anatomischen Baues der harten Schale des Samens der Cycadaceen.** (Österr. bot. Z. **85**, 279, 1936.)

Die fluoreszenzmikroskopisch untersuchten Steinzellen der Hartschicht der Samen unterscheiden sich außer durch Form, Größe und Schichtungsstruktur auch durch das wechselnde Adsorptionsvermögen gegenüber den verschiedenen, in Lösungen $^1/_{1000}$ angewandten Fluorchromen (Behandlung zwischen einigen Sekunden und höchstens 1 Minute). —r.

Iljin, N. S., **Über den Mechanismus der antihämolytischen und gerinnungshemmenden Wirkung einiger Blutstabilisatoren.** (Biochem. Z. **284**, 383, 1936.)

Mischt man ein Teil menschliches Blut mit drei Teilen Hundeblut nach dem Defibrinieren, so tritt nach 15—30 Minuten bei Brutraumtemperatur Hämolyse ein. Setzt man dem Blutgemisch gerinnungshemmende Stoffe, wie Na-Zitrat, -Oxalat, -Fluorid, Germanin, Synanthrin oder Hirudin, vor dem Vermischen zu, so wird die Hämolyse gehemmt. Der Grad der Hemmung ist hierbei, wie sich aus Hämoglobinbestimmungen des zentrifugierten Blutgemischs ergibt, den zugefügten Substanzmengen proportional. Die stabilisierende Wirkung von Zitrat, Oxalat und Fluorid wird durch die Chloride des Ca, Sr, Ba und Mg verringert, diejenige von Hirudin, Germanin und Synanthrin dagegen verstärkt. Hieraus geht hervor, daß die neuerdings von Diacono (Arch. de l'Inst. Pasteur de Tunis **27**, 1933) vertretene Ansicht, daß das Ca für das Zustandekommen der Hämolyse notwendig sei, nicht stichhaltig ist. Viel besser vereinbar mit den Versuchsergebnissen ist die Annahme, daß durch die gerinnungshemmenden Stoffe eine Einwirkung auf das Komplement erfolgt, wodurch die Hämolyse unmöglich gemacht wird. Fuchs und von Falkenhain (Z. exper. Med. **79**, 1931) haben eine derartige antikomplementäre Eigenschaft nachgewiesen und hierauf ihre Lehre von der Identität des Komplementmittelstücks und des Prothrombins aufgebaut. Eine Bestätigung findet die Komplementtheorie der Hämolyse in der Tatsache, daß die von den Stabilisatoren vollständig gehemmte Hämolyse sich durch zugefügtes frisches Serum von neuem entwickelt. Wird jedoch das gleiche Serum vor dem Zusatz 30—40 Min. lang auf 56° erwärmt (Zerstörung des Komplements), so ist die Wiederingangsetzung der Hämolyse nicht mehr möglich. Die Wirkung von Ca, Sr, Ba und Mg auf das durch Zitrat, Oxalat und Fluorid gehemmte hämolytische System, läßt sich durch die Bindung dieser Stabilisatoren und das Freiwerden des Komplements erklären. Sch.

Bierich, R., und A. Lang, **Veränderungen am Serumeiweiß von Krebskranken.** (Biochem. Z. **284**, 443, 1936.)

Zur Prüfung, ob im Serum von Krebskranken die Eiweißkörper eine von der Norm abweichende Zusammensetzung haben, werden die drei Eiweißfraktionen Globulin, Albumin I und Albumin II gewonnen. Hierzu wird das Serum auf einen Gehalt von 21,5 bzw. 30,5 Proz. Na_2SO_4 gebracht. Es wird darauf hingewiesen, daß die mit Natriumsulfat gewonnenen Fraktionen mit den durch Ammonsulfat erhaltenen Fällungen nicht identisch sind. Die Analyse des Tryptophangehaltes in den Fraktionen von 32 krebsfreien Patientenseren und von 23 krebskranken Patientenseren ergibt, daß bei der Globulinfraktion und besonders beim Albumin I die Einzelwerte sehr stark schwanken. Man kann unter Berücksichtigung des beträchtlichen mittleren Fehlers den Tryptophangehalt bei diesen beiden Fraktionen für Krebskranke und Krebsfreie als identisch betrachten. Bei der Albumin-II-Fraktion ist der mittlere Fehler viel gerin-

ger, und die Tryptophanwerte zeigen bei Krebs eine deutliche Erniedrigung. Die Bestimmung der biuretgebenden Gruppen in den verschiedenen Fraktionen nach der Methode von Bolaffi (Tumori **2**, 5, 336, 1931) oder nach dem elektrometrischen Verfahren von Ettisch (Biochem. Z. **230**, 68, 1931) ergibt so starke individuelle Schwankungen, daß keine etwa durch Krebs hervorgerufene Veränderung der Serumeiweißkörper festgestellt werden kann. Ebenso ist bei der Titration der sauren Gruppen in den einzelnen Eiweißfraktionen nach Willstätter-Waldschmidt-Leitz die Streuung der Einzelwerte so groß, daß von einem Unterschied nicht die Rede sein kann. Sch.

Rosenmann, M., **Über die Beziehungen des Thrombolysins und Thromboligins zur Blutgerinnung. VI. Mitt.: Über Fibrinolyse.** (Biochem. Z. **290**, 213, 1937.)

Das zu den Untersuchungen benutzte Thrombolysin besteht aus einer Auflösung des Niederschlags, der bei der Dialyse von filtriertem Fibrinautolysat entsteht, in 0,85proz. Kochsalzlösung. Als thromboliginreiches Material gelangt entweder ein von wasserunlöslichen Globulinen durch Dialyse befreites Pferdeserum oder ein auf dieselbe Weise gereinigtes Pleuraexsudat zur Anwendung. Wie die angestellten Gerinnungsversuche mit Oxalatplasma oder reinem Fibrin ergeben, ist weder das Thrombolysin noch das Thromboligin mit einem der bekannten Gerinnungsfaktoren identisch. Das Thrombolysin hemmt die Blutgerinnung, und zwar sowohl bei Zusatz von Thrombin wie von Thrombokinase. Die Hemmung läuft mit der fibrinolytischen Wirksamkeit des Thrombolysins parallel. Es läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob die gerinnungshemmende Wirkung nicht irgendwelchen Begleitsubstanzen des Thrombolysins zuzuschreiben ist. Vom Antithrombin unterscheidet sich das Thrombolysin durch seine größere Temperaturempfindlichkeit. Mit Heparin kann das Thrombolysin nicht übereinstimmen, weil letzteres die Fibrinolyse hemmt.

Aber auch das Thromboligin kann mit Heparin nicht identisch sein, denn es zeigt sich, daß ersteres in geringem Maße gerinnungsbeschleunigend wirkt. Die gerinnungsfördernde Wirkung des Thromboligins steht aber in keinem Verhältnis zu seiner viel stärkeren Hemmungswirkung auf die Fibrinolyse. Von der Thrombokinase unterscheidet sich das Thromboligin durch seine Unbeständigkeit beim Erhitzen auf 60 bis 65°, während die Thrombokinase kochbeständig ist. Auch zeigt die Thrombokinase keinerlei hemmende Wirkung auf die Fibrinolyse, wie auch die anderen gerinnungserzeugenden Faktoren keine derartige Hemmwirkung entfalten.

Nach den vorstehenden Ergebnissen ist es durchaus ungeklärt, ob die die Fibrinolyse erzeugenden oder hemmenden Stoffe (Thrombolysin und Thromboligin) einen bestimmten Einfluß auf den Verlauf der Blutgerinnung ausüben. Biologisch nachweisbar ist lediglich die anfangs erwähnte Gerinnungshemmung durch Thrombolysin, z. B. im Menstrualblut, dessen Thrombolysingehalt bekanntlich stark vermehrt ist und das wahrscheinlich diesem Umstande seine Ungerinnbarkeit verdankt. Sch.

Kraut, H., und E. Tria, **Über kristallisiertes Pepsin nach Northrop und eiweißfreies Pepsin nach Brücke.** (Biochem. Z. **290**, 277, 1937.)

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von kristallisiertem und von eiweißfreiem Pepsin dient das Handelspepsin Parke und Davis, 1:10000. Das hieraus nach Northrop hergestellte kristallisierte Pepsin enthält 15,5 Proz. N und gibt sämtliche typischen Eiweißreaktionen. Der Tyrosin- und Tryptophangehalt ist relativ hoch. Das sogenannte eiweißfreie Pepsin wird nach Brücke durch Fällen mit phosphorsaurem Kalk, Lösen in Salzsäure und darauffolgende Adsorption an Cholesterin gereinigt. Der N-Gehalt des Cholesterin-Eluats beträgt nur 8,2 Proz. Die Millon-Reaktion fällt negativ aus, der Thyrosingehalt liegt nach den mit Vergleichskontrollen angesetzten Analysen unter 1 Proz., der Tryptophangehalt unter 4 Proz. des Trockengewichts. Die Biuretreaktion ist mit 0,01 mg Pepsin-Stickstoff bei den Northrop-Kristallen noch deutlich erkennbar, beim Brücke-Pepsin ist sie mit 0,02 mg Pepsin-Stickstoff vollkommen negativ. In dieser Konzentration (0,20 mg Pepsin-Stickstoff) geben die Cholesterineluate keine Reaktion mit Sulfosalizylsäure und Ferrozyanwasserstoffsäure, während im gleichen Mengenverhältnis bei Northrop-Kristallen Fällungen auftreten. Mit Bleiazetat gibt das Brücke-Pepsin nur eine leichte Trübung, das kristallisierte Präparat dagegen einen voluminösen Niederschlag.

Neben diesen sehr erheblichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung verhalten sich die Präparate auch enzymatisch verschieden, wie es sich aus dem Spaltungsverlauf von Kasein ergibt. Hierbei zeigt sich, daß die Proteolyse durch Brücke-Pepsin im Laufe der Zeit stärker abnimmt als die durch die gleiche Menge krist. Pepsin (berechnet auf die angewandte Stickstoffmenge). Auch spalten kleine Mengen des Cholesterineluats sehr viel rascher als entsprechend kleine Mengen von Pepsin-Kristallen. Durch Mischen der beiden Pepsinarten tritt in den ersten Stunden meist keine Steigerung des Spaltungsvermögens ein, wohl aber nach 24 Stunden. In einem einzigen Falle wird allerdings ein kristallisiertes Pepsin durch den Zusatz eines fast unwirksamen Cholesterineluats in seiner Wirksamkeit schon in den ersten Versuchsstunden erheblich verstärkt. Brücke-Pepsin vermag die Spaltprodukte der Proteolyse durch Northrop-Pepsin noch weiter aufzuspalten, während umgekehrt der Zusatz des Northrop-Pepsins zu einem Verdauungsansatz mit Brücke-Pepsin sehr viel weniger imstande ist, weitere Aufspaltungen zu bewirken. Beide Pepsinarten unterscheiden sich von anderen bekannten Enzymen der Magenschleimhaut dadurch, daß sie ein gemeinsames p_H-Optimum der Wirksamkeit bei p_H 2,0 haben.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Präparate findet eine Erklärung in der Annahme, daß die Trägergruppe, das Pheron, in beiden Fällen verschieden ist und deshalb eine gewisse Spezifität des Enzym-Symplexes bewirkt wird, während die aktive Gruppe (Agon) beider Pepsinarten wahrscheinlich dieselbe ist. Sch.

Theorell, H., **Die freie Eiweißkomponente des gelben Ferments und ihre Kupplung mit Lactoflavinphosphorsäure.** (Biochem. Z. **290**, 293, 1937.)

Die Abhandlung befaßt sich mit dem Studium der Eiweißkomponente des gelben Fermentes, die bekanntlich mit dem Phosphorsäurerest und der NH-Gruppe der Laktoflavinphosphorsäure verbunden ist. Wie sich herausstellt, kann aus einem unreinen, nicht kataphoretisch behandelten Fermentpräparat keine kupplungsfähige Eiweißkomponente gewonnen werden. Dagegen gelingt es, durch Dialyse des reinen

gelben Fermentes gegen 0,02 n Salzsäure bei genau 0° mit etwa 70 Proz. Ausbeute ein aktives Eiweiß zu erhalten. Dasselbe liegt zunächst als denaturiertes Metaprotein vor und gibt bei der Prüfung auf SH-Gruppen mit Nitroprussidnatrium eine intensive Farbreaktion. Wird jedoch im Anschluß an die saure Dialyse gegen Wasser dialysiert, so findet eine Renativierung des Proteins unter gleichzeitigem Verschwinden der SH-Gruppen statt. Bei niederer Temperatur ist die so gewonnene Eiweißkomponente, deren salzfreie Lösung ein p_H von 5,3 aufweist, und die in ihrem Verhalten den Albuminen nahesteht, haltbar. Sie kann sogar ohne Einbüßung ihrer Kupplungsfähigkeit im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und dann unter Vakuum in der Kälte aufbewahrt werden.

Durch Kataphoreseversuche wird für die reine Eiweißkomponente ein isoelektrischer Punkt von p_H 5,78 gefunden. Die Ermittlung der Wanderungsrichtung und der Wanderungsgeschwindigkeit erfolgt in diesem Falle mit Hilfe der sogenannten Fluoreszenstitrierung. Dieselbe beruht darauf, daß die der Lactoflavinphosphorsäure eigentümliche, bei Ultraviolettbestrahlung auftretende Fluoreszenz durch einen Überschuß der kupplungsfähigen Eiweißkomponente verschwindet und erst dann wieder in Erscheinung tritt, wenn bei weiterem Zusatz von Lactoflavinphosphorsäure die Eiweißkomponente gänzlich verbraucht ist. Somit gibt das bis zur Erreichung der Fluoreszenz einer Kontrollösung durch Titration verbrauchte Volumen Lactoflavinphosphorsäurelösung einen relativ genauen Anhaltspunkt für die vorliegende Menge an kupplungsfähiger Eiweißkomponente. Der i. P. des gelben Fermentes liegt bei p_H 5,22. Die Ionenbeweglichkeitskurve der Eiweißkomponente zeigte eine eigentümliche S-Form. Oberhalb p_H 7 hat die Eiweißkomponente praktisch die gleiche Ionenbeweglichkeit wie das gelbe Ferment, jedoch trennen sich beide Kurven unterhalb p_H 7.

Aus dieser Abweichung werden gewisse Schlüsse für die Art der Bindung zwischen Eiweiß und Farbstoff gezogen. Sehr wahrscheinlich ist im gelben Ferment nur eine der OH-Gruppen des Phosphorsäurerestes an Eiweiß gekuppelt.

Die kataphoretischen Daten des durch Kupplung resynthetisierten Fermentes stimmen mit denen des nativen genau überein. Auch die Sedimentationskonstante bei der Ultrazentrifugierung sowie das Adsorptionsspektrum sind bei dem künstlichen Kupplungsprodukt und dem nativen Ferment vollständig identisch. Hieraus geht hervor, daß sich die Spaltung des gelben Fermentes streng reversibel durchführen läßt, und daß die hierbei auftretende Umwandlung der Eiweißkomponente in Metaprotein ebenfalls rückgängig gemacht werden kann.

Versuche über die p_H-Stabilität der Eiweißkomponente, bei denen das Protein 70 Min. bei verschiedenen p_H-Werten bei 20,5° belassen und dann seine Kupplungsfähigkeit durch Fluoreszenztitrierung mit Lactoflavinphosphat bestimmt wird, ergeben, daß in $^1/_{100}$ n HCl die Kupplungsfähigkeit fast vollständig verschwindet, nach einer Stunde jedoch zu etwa 35 Proz. zurückkehrt. Bei p_H 3,7 findet Inaktivierung etwa zur Hälfte statt. Bei p_H 4,7 bis 9 bleibt die Eiweißkomponente unverändert, während sie bei p_H 10,0 und bei p_H 11,0 vollständig inaktiviert wird.

Wird die Eiweißkomponente bei p_H 9,0 10 Min. auf 38° erwärmt, so wird sie größtenteils inaktiviert. Bei p_H 7,0 führt 10 und sogar 40 Minuten langes Erwärmen auf 38° nur eine etwa 50proz. Inaktivierung herbei. Eine Rückkehr der Kupplungsfähigkeit wird nur bei in saurem Milieu erwärmten Proben beobachtet. So zeigt sich, daß bei p_H 4,9 schon nach 10 Minuten langem Erwärmen auf 38° und Abkühlen auf Zimmertemperatur keine Kupplung zustande kommt, daß aber allmählich die Reaktivierung fast vollständig wiederkehrt. Bei Erwärmen auf p_H 5,5 stellt sich die anfänglich verschwundene Kupplungsfähigkeit viel schneller wieder ein, und zwar nach 10 Minuten bereits mit 65—70 Proz. Die manometrische Prüfung nach Warburg ergibt, daß ein derartig renativiertes Eiweiß nach Kupplung mit der Farbkomponente ein katalytisch voll aktives gelbes Ferment bildet.

Bei der reversiblen Wärmeinaktivierung bei p_H 5,0 treten im Gegensatz zu der bei der sauren Dialyse gegen 0,02 Proz. n HCl beobachteten Metaproteinbildung keine freien SH-Gruppen auf. Ein Unterschied zwischen den beiden Erscheinungen besteht auch insofern, als das durch Wärme inaktivierte Eiweiß im Gegensatz zu dem als chemisch verändert zu betrachtenden Metaprotein in neutraler, salzhaltiger Lösung löslich ist. Offenbar genügt aber schon die durch Erwärmen hervorgerufene Veränderung, um die Stellung der bindenden Gruppen des Proteins intramolekular so zu verschieben, daß eine Kupplung mit Lactoflavinphosphat eine gewisse Zeit lang nicht mehr möglich ist. Es wird darauf hingewiesen, daß diese auffallende Fähigkeit der Eiweißkomponente, vom aktiven in die verschiedenen inaktiven Zustände überzugehen, wahrscheinlich bei allen eiweißartigen Trägern aktiver prosthetischer Gruppen anzutreffen ist. Sch.

Havemann, R., und K. Wolff, **Zur Frage der Eiweißnatur des Bienen- und Crotalusgiftes. I.** (Biochem. Z. **290**, 354, 1937.)

In der von Havemann (Z. Elektrochem. **40**, 117, 1934) angegebenen Kataphoresekammer werden Wanderungsrichtung und Wanderungsgeschwindigkeit von Apitoxin (Bienengift) und Crotalotoxin (Klapperschlangengift) bei verschiedenen p_H-Werten gemessen. Hierzu werden die Toxine zuvor an Quarzteilchen von 1—2 μ Durchmesser adsorbiert. Es zeigt sich, daß beide Gifte einen amphoteren Charakter haben, und daß daher ihre Eiweißnatur wahrscheinlich wird. Der isoelektrische Punkt des Apitoxins liegt bei p_H 8,7, der des Crotalotoxins bei p_H 7,9. Durch elektrometrische Titration nach Ettisch und Schulz (Biochem. Z. **239**, 48, 1931) lassen sich die mit Hilfe der Kataphorese ermittelten Ergebnisse nur annäherungsweise bestätigen, da bei beiden Giften im isoelektrischen Gebiet Ausfällungen auftreten. Eine Reinigung der Toxine durch Dialyse bzw. Elektrodialyse läßt sich nicht durchführen, weil beide Stoffe durch Kollodium und Pergament leicht diffundieren, weshalb auf ein verhältnismäßig kleines Molekulargewicht geschlossen werden kann. Sch.

Garta, Ivan, **Einfluß des C-Vitamins auf den kolloidosmotischen Druck und den Eiweißgehalt des Blutserums.** (Biochem. Z. **290**, 364, 1937.)

Bei 10 normal ernährten Meerschweinchen wird ein refraktrometrisch ermittelter Gesamteiweißgehalt von im Durchschnitt 5,5 Proz., ein Albumin-Globulinquotient (Methode von Rusznyak, Biochem. Z. **133**, 370, 1922) von durchschnittlich 1,35 Proz. gefunden. Der mit dem Apparat von Krogh (Biochem. Z. **188**, 241, 1927) bestimmte kolloidosmotische Druck beträgt bei denselben Tieren im Mittel 325 mm H_2O. Bei skorbutkranken Meerschweinchen ist der kolloid-

osmotische Druck um etwa 19 Proz. niedriger. Ebenso ist der Albumin-Globulinquotient bei den skorbutkranken Tieren stark gesenkt (etwa 30 Proz.), da eine beträchtliche Globulinvermehrung während der Krankheit auftritt. Der Gesamteiweißgehalt ändert sich hierbei jedoch nicht in charakteristischer Weise.

Unter der Wirkung einer gesteigerten Vitamin-C-Verabreichung erhöht sich der kolloidosmotische Druck um 34 Proz. über den normalen Mittelwert, gleichzeitig steigt der Gesamteiweißgehalt auf einen Durchschnittswert von 7,08 Proz. Dieser Eiweißanstieg ist in erster Linie auf eine Albuminvermehrung zurückzuführen, derzufolge der Albuminquotient eine Erhöhung von 53 Proz. über den Normalwert erfährt. Die beim Skorbut und auf gesteigerte Vitamin-C-Verabreichung in Erscheinung tretenden Veränderungen im kolloidosmotischen Druck und im Bluteiweißbild können mit der unter Skorbuterscheinungen auftretenden Hyperfunktion der Schilddrüse und dem zwischen Tyroxin und Vitamin C bestehenden Antagonismus in Zusammenhang stehen. Sch.

Tetsch, Chr., und K. Wolff, **Über das Skorpiongift.** (Biochem. Z. **290**, 394, 1937.)

Aus 150 fein verriebenen Stacheln des syrischen Skorpions können durch Extraktion mit essigsaurem Wasser, anschließende Fällung mit Pikrinsäure und Zersetzung des Niederschlags mit einer 10 Proz. H_2O und 2,5 Proz. HCl enthaltenden Azetonlösung 36,5 mg eines farblosen sehr wirksamen Giftes erhalten werden. Die an weißen Mäusen von 20 g Gewicht ermittelte tödliche Grenzdosis beträgt 0,8 γ pro g Maus. Der Schwefelgehalt beträgt 3,8 Proz. Vergleicht man bei anderen tierischen Giften die Toxizität mit ihrem S-Gehalt, so kann man feststellen, daß in der Reihenfolge Bienengift, Crotalusgift, Skorpiongift, Kobragift sowohl die Toxizität wie der S-Gehalt zunehmen. Sch.

Lustig, B., und T. Ernst, **Über den Eiweißzucker, Eiweißgehalt und Kohlenhydratindex der Sera und Körperflüssigkeiten verschiedener Tierarten.** (Biochem. Z. **289**, 365, 1937.)

Die Verfasser benutzen zur Bestimmung des Kohlenhydratgehaltes der Serumeiweißkörper (Eiweißzucker) folgendes Verfahren. Das gesamte Serumeiweiß wird mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure ausgefällt, wobei der freie Zucker und fast alle nicht eiweißartigen Serumbestandteile in Lösung bleiben. Der Eiweißniederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht und mit essigsaurer 8proz. Na_2SO_4-Lösung erhitzt, wodurch anhaftender Alkohol beseitigt und die restlichen, nicht eiweißartigen Bestandteile in Lösung gehen. Die N-Bestimmung wird in den so gereinigten Eiweißniederschlägen, die durch 1proz. NaOH in Lösung gebracht werden, nach Pregl-Parnas vorgenommen und der Eiweißgehalt durch Multiplizieren mit 6,25 ermittelt. Die Kohlenhydratbestimmung erfolgt ebenfalls in den vorgereinigten Eiweißniederschlägen, und zwar kolorimetrisch nach der Methode von Lustig und Langer (Biochem. Z. **242**, 321, 1931) mit Hilfe von Orcin-Schwefelsäure.

Es wird nun gefunden, daß die Körperflüssigkeit der Coelenterata und Echinodermata einen sehr geringen Eiweißgehalt von nur 0,056 Proz., aber einen sehr hohen Kohlenhydratgehalt der Eiweißkörper (11,4 Proz.) aufweisen. Von den Mollusken enthält die Körperflüssigkeit der Teich- sowie der Steckmuscheln ebenfalls nur sehr wenig Eiweiß und viel Kohlenhydrat im Eiweißniederschlag. Bei Zunahme der Entwicklung des Kreislaufsystems ist eine Zunahme der Eiweißmenge und eine Abnahme des Kohlenhydratgehaltes der Eiweißkörper zu beobachten. Diese Gesetzmäßigkeit wiederholt sich innerhalb einer jeden Tierklasse. So wird unter den Mollusken bei der die höchste Entwicklung des Blutkreislaufes besitzenden Sepia officinalis 4,98 Proz. Eiweiß mit einem Kohlenhydratgehalt von 2,95 Proz. gefunden. Bei Raupen werden 5,86 Proz. Eiweiß mit 3,21 Proz. Kohlenhydrat ermittelt (Hibernia defoliana). Im Tunacetenserum beträgt der Eiweißgehalt nur 0,11 Proz., der Kohlenhydratgehalt des Eiweißes 8,39 Proz. Von allen untersuchten Tierarten weist das Serumeiweiß der Crustazeen (4,55—7,38 Proz.) den niedrigsten Kohlenhydratgehalt von nur 0,05 Proz. auf.

Bei den Wirbeltieren enthalten die Fischsera durchschnittlich 2—4,4 Proz. Eiweiß mit einem Kohlenhydratgehalt von 2,2—4,6 Proz. Der Katzenhai fällt jedoch aus der Reihe, indem er mit 12,7 Proz. den höchsten Kohlenhydratgehalt aller untersuchter Wirbeltier-Eiweißkörper aufweist. Bei Amphibien schwankt der Eiweißgehalt zwischen 2,2 und 3,4 Proz., bei Reptilien zwischen 2,4 und 5,3 Proz., während der Kohlenhydratgehalt der Eiweißkörper bei Amphibien und Reptilien zwischen 3 und 6,87 Proz. differiert. In gleichen Ausmaßen bewegen sich die Eiweiß- und Kohlenhydratwerte bei Vögeln. Säugetiere zeigen bei größeren Schwankungen des Eiweißgehalts nur geringfügige Differenzen im Kohlenhydratgehalt ihrer Eiweißkörper. Beim Menschen werden im Durchschnitt 6,6 Proz. Eiweiß mit 2,5 Proz. Kohlenhydrat, beim Pferd 7,6 Proz. Eiweiß mit 2 Proz. Kohlenhydratgehalt gefunden. Der Eiweißgehalt und Eiweißzucker des Serums junger Tiere ist geringer als bei Erwachsenen, während der Kohlenhydratgehalt der Eiweißkörper gleich ist. Sch.

Schmidt, W. J., **Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel und ihre Bedeutung für das kausale Verständnis der Mitose.** (Verh. 4. intern. Zellf. Kongr. Kopenhagen 1937, 352.)

Für den Nachweis der Doppelbrechung lebender Chromosomen günstiger als Isosporenkerne von Sphärozoen ist das sich furchende Seeigelei (Psammechinus). Nach künstlicher Befruchtung läßt sich am Furchungskern und an den auseinanderweichenden Gruppen der Tochterchromosomen Auftreten und Verschwinden der Doppelbrechung beobachten und sogar in hübschen Photogrammen verfolgen; dieselben Vorgänge finden sich bei der Bildung des Zweizell- und Vierzellstadiums: in der Interphase zwischen gekreuzten Nikols Kerne unsichtbar, in der Anaphyse am stärksten aufleuchtend (Ursache: Wechsel von Quellung und Entquellung bei Verschwinden und Auftreten der Chromosomen). Zufolge der Befunde mit drehbarer $^1/_{10}$ λ-Glimmerplatte ist die Doppelbrechung der Chromosomen positiv in bezug auf Länge; die positive Formdoppelbrechung des Chromatins beweist, daß die Entquellung der Chromosomen hier weniger weit als bei den Sphärozoen geht. Durch Alkoholentquellung konnte Eigendoppelbrechung noch nicht erhalten werden. Immerhin bekommt die Auffassung der Chromosomen als Bündel von Fadenmolekeln durch die Beobachtungen eine gute Stütze. — Hauptsächlich die erste Furchungsteilung zeigt auch den Spindelapparat positiv doppelbrechend in bezug auf Länge (es dürfte sich um wirkliche Fibrillen,

nicht nur Flüssigkeitsfäden handeln). Darin liegt wohl eine Bestätigung der Zugfasertheorie der Chromosomenbewegung. —r.

Möllendorf, W. v., **Beiträge zum Problem der Zellenviskosität.** (Verh. 4. intern. Zellf. Kongr. Kopenhagen 1937, 263.)

Biologisch wichtiger als die „Gesamtviskosität" von Zellen ist die Unterscheidung von Anteilen verschiedenen Viskositätsgrades; insbesondere wird hier dem strukturierten Arbeitsplasma aus Ultramikronen veränderlichen Quellungszustandes ein paraplastisches Raumsystem, das an den Oberflächen des ersteren entlangführt, gegenübergestellt. Quellungseinwirkungen auf beide Anteile lassen sich getrennt beobachten. Nach Messungen aus Filmaufnahmen des Mitoseablaufes wird die Prophase durch quellende Mittel nicht beeinflußt, die (sonst wohl mit Entquellungen einhergehende) Spindelbildung der Metaphase erschwert, die (Spindelauflösung) der Anaphase wie die Telophase beschleunigt; die entquellenden Mittel (Urethan, Butylalkohol) wirken umgekehrt. An Ruhezellen werden entsprechende Befunde beim Filmen von Granulabewegungen gemacht. Reversibel bleibt der quellende Effekt, solange sich der Einfluß nur auf den paraplastischen Raum erstreckt; Vakuolenbildung kann den Einfluß quellender Ionen paralysieren („Viskoregulationsvermögen", dessen bestes Beispiel jede Mitose ist). Die in Hypertonicis sofort auftretende Erstarrung ist als momentane Entquellung des paraplastischen Raumes zu verstehen. —r.

Okkels, H., und K. Overgaard, **Wirkung hochfrequenter Ströme auf normale Gewebe und maligne Tumoren in Mäusen.** (Verh. 4. intern. Zellf. Kongr. Kopenhagen 1937, 466.)

Mittels hochfrequenter Ströme bewirktes Erhitzen auf 42° verursacht an beiden Objekten sogleich eine Kapillar- und eine Endothelreaktion. Besonders heftig ist der Einfluß auf die spezifischen Zellen von Sarkomen, an denen Regenerationen ausbleiben. Dem sofort eintretenden Abbau der Mitochondrien folgt wenig später die Zerstörung des Golgiapparates; gleichzeitig wird im Kern das Chromatin dispergiert, und nach Schrumpfen tritt allgemein Pyknose oder Fragmentation des Kernes ein. —r.

Halberstaedter, L., und L. Döljanski, **Radiobiologische Untersuchungen an Gewebskulturen.** (Verh. 4. intern. Zellf. Kongr. Kopenhagen 1937, 475.)

Durch die Methode der „Kaltbestrahlung" (bei +6°, erst dann in den Brutschrank) gelingt bei der einen beträchtlichen Teil der β-Strahlung liefernden Strahlenquelle außer unmittelbarer Abtötung bei geringer Dosis ein nachträgliches Absterben der Kulturen sowie bei ziemlich kurzer Einwirkung eine ausgeprägte Wachstumshemmung (ob diese Schädigung reparabel?). Keineswegs ist aber bei den bisherigen Versuchen einer bestimmten Dosis eine stets gleiche Hemmung zugeordnet. Zum Unterschied gegen frühere Autoren ist die Länge der Latenzzeit von der Strahlungsintensität sehr weitgehend abhängig, obgleich sie bei sehr kleinen Dosen nicht beliebig verlängert werden kann. —r.

Eagle, H., und T. N. Harris, **Untersuchungen über Blutkoagulation. V.** (J. gen. Physiol. **20**, 543, 1937.)

Rohes oder krytallines Trypsin flockt Blut oder Plasma, nicht aber Fibrinogen allein. Da Trypsin ähnlich wirkt wie Ca + Plättchen (oder Gewebeextrakt), wird die Frage aufgeworfen, ob in den Plättchen ein proteolytisches Enzym vorhanden ist, das Prothrombin in Thrombin umzuwandeln vermag. R. E. Lg.

Wels, P., und M. Jokisch, **Untersuchungen über die Bedeutung der Sulfhydrilgruppe für die biologischen Wirkungen des Lichtes.** (Strahlentherapie **58**, 1, 1937.)

Bei O_2-Mangel mit Quarzlampenlicht bestrahlte Eierklarlösung erlangt starke Reduktionswirkung. Durch sie werden pflanzliche Atmungsfermente zu den Leukobasen, Fe III zu Fe II, S zu H_2S reduziert. Die Dopa-Reaktion wird abgeschwächt, ebenso die Oxydation von Adrenalin.

Das S-freie Phenylalanin und Histidin, ferner Glukosamin, Glyzerin, Traubenzucker geben unter gleichen Bedingungen ebenfalls Reduktionswirkungen. Diese unterscheiden sich aber von der des Eierklars und auch der bestrahlten toten Schweinshaut dadurch, daß die für die Sulfhydrilgruppe kennzeichnende Hemmung der Reduktionswirkung durch Monojodessigsäure fehlt.

Durch Ultrafiltration läßt sich der reduzierende Körper nicht von bestrahltem Eierklar trennen, wohl aber durch Hitzekoagulation im isoelektrischen Punkt. Er geht dann in ein eiweißfreies Filtrat über, das die für Albumosen und Peptone kennzeichnende Fällungserscheinungen gibt. R. E. Lg.

Moore, A. R., **Über das strukturelle Gerüstwerk des Protoplasmas.** (Scientia **62**, 7, 1937.)

Die Emulsionstheorien des Protoplasmas sind unzureichend. „Die Struktur der Kanäle, durch welche die Granula fließen, ist bedingt durch die Anwesenheit langer submikroskopischer Fibrillen im flüssigen Zustand. Wahrscheinlich hat die submikroskopische Struktur der lebenden Materie als Grundlage polare Moleküle oder Mizellen im gerichteten Zustand." R. E. Lg.

Caspersson, T., **Über die Verteilung der Nukleinsäure in dem Zellkern.** (Arch. exp. Zellforsch. **19**, 217, 1937.)

Die untere Grenze der chemischen Nachweisbarkeit der Nukleinsäure liegt bei 0,1 mg. Durch Mikroskopie im Ultraviolett lassen sich 10^{-11} mg nachweisen. Nimmt man das Molekulargewicht als 600000 an, so entspricht das nur 10000 Molekülen.

Bereits beim frühesten Auftreten der Chromosomen sind diese nukleinsäurehaltig. Während der Zellteilung sinkt der Nukleinsäuregehalt stark, um vor der nächsten Zellteilung wieder anzusteigen. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Rabald, E., **Bekämpfung der Korrosion durch Maßnahmen beim korrodierenden Mittel.** (Chem. Fabr. **9**, 473, 1936.)

Schutzwirkungen werden unter Umständen erreicht durch Zusatz von Beizen wie CrO_4'' oder $Ca^{\cdot\cdot}$ und durch Entfernung von S-Verbindungen. Schutzschichten auf Metallen werden auf verschiedenste Weise erzeugt: $Hg^{\cdot\cdot}$ gegen H_2SO_4 bei V 2 A-Stahl, oxydierende Zusätze bei Cr-Ni-Stahl, $Fe(NO_3)_2$ oder $Cu(NO_3)_2$ zu HNO_3, SO_4'' bei Pb, Wasserglas zu

Alkalien gegenüber Al, Sn und Zn usw. Auch dünne Flüssigkeitshäute aus Öl, Tetralin usw. können Korrosionen hemmen. Pr.

Springer, R., **Glanzvernickelung.** (Oberflächentechnik **14**, 49, 1937.)

Beim galvanischen Überzug kann der Glanz nur dadurch erreicht werden, daß die Größe der Einzelkristallite kleiner als die kleinste Wellenlänge des sichtbaren Lichts, also in kolloider Größenordnung ist. (Denn der andere Weg, nämlich die Lagerung der spiegelnden Flächen parallel zur Oberfläche fällt hier weg.)

Glanzvernickelung erspart 20 Proz. Metall, da der Verlust durch Polieren wegfällt. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Höfler, W., und A. Dietzel, **Über das Wesen der Selen-Rosafärbung.** (Glastechn. Ber. **12**, 297, 1934.)

In dem Temperaturgebiet, in dem diese Färbung auftritt, ist ein Teilchenwachstum des Se nicht möglich. Deshalb wird die Kolloidtheorie verworfen. R. E. Lg.

Höfler, W., und A. Dietzel, **Die Verfärbung von Selengläsern im Kühlofen.** (Glastechn. Ber. **12**, 301, 1934.)

Nicht Selen, sondern das stärkere rote Eisenselenid kompensiert das Grün des Eisens. R. E. Lg.

Duecker, W., **Plastisch gemachter Schwefel als Verbindungsstoff für Ton-Erzeugnisse.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **14**, 329, 1935.)

Zum Ausfugen der Pflastersteine beim Straßenbau bewährt sich Schwefel, der mit dem käuflichen organischen Polysulfid „Thiokol" plastisch gemacht worden ist. Auch kalte Witterung wird vertragen. Beim Eingießen darf die Schmelze aber nicht heißer als 160° C werden, da sonst Zersetzung eintritt. R. E. Lg.

Höfer, P., **Chlormagnesium und Chlorkalzium als Staubbekämpfungsmittel.** (Chemiker-Ztg. **61**, 255, 1937.)

Praktisch erweist sich $MgCl_2$ als staubbekämpfendes Mittel dem $CaCl_2$ mindestens als gleichwertig, wenn Lösungen in Anwendung kommen. Ein $MgCl_2$-haltiges Sondererzeugnis zeigt besonders gutes Netzvermögen. Festes $MgCl_2$ zeigt raschere Wirkung als festes $CaCl_2$. Pr.

d) Photographie.

Ollendorff, G., und H. Andresen, **Verzögerer und Beschleuniger bei der Reduktion von Silbersalzen.** (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **35**, 119, 1936.)

Die Reduktion von unbelichtetem AgBr-Sol durch Entwickler wird stark verzögert durch Gelatine, in geringerem Maße durch Agar, Stearate, Ochsengalle, Cholesterin, Tl-Salze und größere Mengen von Hg- und Cu-Salzen. Waren bei der Sol-Bildung Na_2S oder Thiosinamin zugegen, so tritt die Reduktion rascher ein. R. E. Lg.

Seyewetz, A., **Entwicklungsschleier verursacht durch Spuren von Kupfersalzen.** (Sci. ind. photogr. **8**, 28, 1937.)

Dieser kann durch 1 Teil Cu-Salz in 4000000 Teilen Entwickler bedingt sein. Kein anderes Metall wirkt so. [Liegt auch hier die von E. Fuchs beschriebene Luminiszenzwirkung vor?] R. E. Lg.

Ammann-Brass, H., **Beitrag zur Chemie der anorganischen Entwickler.** (Photogr. Ind. **35**, 827, 1937.)

AgBr-Bilder lassen sich entwickeln mit Na-Molybdat, das mit Zn-Staub in alkalischer Lösung reduziert wurde. Ferner mit $FeSO_4$ in Gegenwart von aufgewirbeltem Fe-Staub. Durch letzteren wird das bei der Entwicklung gebildete Ferrieisen in Ferroeisen zurückverwandelt. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Spence, D., und C. B. van Niel, **Bakterielle Zersetzung von Kautschuk in *Hevea*-Latex.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 847, 1936.)

Es war schon bekannt, daß Bakterien die Nicht-Kautschuk-Substanz des Latex zersetzen und Anlaß für die Variabilität des Plantagen-Latex geben. Verf. zeigen jetzt, daß auch die Kautschuksubstanz u. U. bei geeigneten Kulturbedingungen von *Actinomices* aus Gartenerde angegriffen wird. Nach anfänglicher Verfärbung tritt schließlich eine völlige Zerstörung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs ein. Pr.

Fuller, C. S., **Guttapercha. Einfluß der Vulkanisation auf das Röntgendiagramm.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 907, 1936.)

Guttapercha und Balata zeigen das gleiche Röntgendiagramm. Die Vulkanisation ändert das Diagramm nicht. Im gestreckten Zustand orientieren sich aber die Kristallite des Vulkanisats deutlicher als diejenigen des unvulkanisierten Produkts, so daß die Vulkanisation die genaue Berechnung der Identitätsperioden erleichtert. Durch Streckung bei 80° tritt eine teilweise Transformation der α- in die β-Modifikation bei Guttapercha ein. Pr.

Ford, T. F., **Nicht-Lösungsmittel in Kautschukzementen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 915, 1936.)

Zementen auf der Basis von Benzol, Naphtha und Äthylendichlorid werden verschiedene Mengen einiger Alkohole, Ketone oder Ester zugegeben. Die Filmdicke beim Tauchen und die Tendenz des Films zu zerreißen werden beobachtet. Isopropanol in einem Benzolzement gestattet am besten, diese Faktoren zu beeinflussen. Verarbeitungsdaten werden hierzu im einzelnen aufgeführt. Der Einfluß der Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der Tauchwerkstatt auf die Meßgrößen wird erörtert. Pr.

Braun, M. L., **Voruntersuchung über die Nachwirkung oder das Fließen von Kautschuk unter dauernder Belastung.** (Physics **7**, 421, 1936.)

Mehrere Kautschukbündel hingen mit verschiedener Belastung, so daß sie sich gleich auf das zwei- bis fünffache dehnten. Bei gleicher Weiterbelastung trat weitere Dehnung um 100 bis 200 Proz. ein (= Nachwirkung oder Fließen). Durchschnittlich nach 230 Tagen trat dann Zerreißen der Bänder ein. Wider Erwarten stand der Zeitpunkt des Zerreißens in keiner Beziehung zur Stärke der Belastung. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Cook, D. H., und J. H. Axtmayer, **Bestimmung der Gelatinierungstemperatur von Stärke. Eine photoelektrische Methode.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 226, 1937.)

Beschreibung einer ganz einfachen photoelektrischen Einrichtung: Ein Kondensor projiziert das Licht einer Wolframlampe in einem Weithalskolben, der

in einem Glaswasserbad geheizt wird. Auf der Gegenseite befindet sich die photoelektrische Zelle. Im Kolben hat man einen Rührer und ein Thermometer. Bei stetig eingestellter Temperaturzunahme (meist 1—2° C/Min.) beobachtet man die Änderung des lichtelektrischen Stroms nach der Temperatur (und nach der Zeit). Die Stromstärke-Temperatur-Kurven werden festgelegt.

Es fällt auf, daß die ausgesprochen tropischen Stärkesorten plötzliche Sprünge, die Stärkesorten aus gemäßigtem Klima einen allmählichen Kurvengang aufweisen. Pflanzen, die aus gemäßigtem Klima stammen, aber in den Tropen angebaut sind, enthalten Stärken, deren Charakteristik zwischen diesen beiden Extremen liegt. Künstlich aufgeschlossene Stärke zeigt ihren eigenen charakteristischen Verlauf. Die Korngröße der untersuchten Stärkeart ist ohne Einfluß auf den charakteristischen Kurvenverlauf. Eine Stärke von 2 μ und eine andere von 60 μ Korndurchmesser, beide tropischen Ursprungs, zeigen z. B. dieselben Kurvengänge. Man kann drei Gruppen roh unterscheiden nach dem Temperaturintervall zwischen beginnender und beendeter Gelatinierung: 10° C — ausgesprochen tropische Sorten, 20—22° C — mittlere Sorten, 30—40° C — ausgesprochen aus gemäßigtem Klima stammende Sorten. Es scheint so zu sein, daß bei den typisch tropischen Sorten die Kornhülle plötzlich zerreißt und die Quellung deshalb rasch verläuft, während die Stärke aus Pflanzen, die in gemäßigten Zonen gedeihen, allmählich und unregelmäßig aufplatzt und über einen großen Temperaturbereich allmählich verkleistert. Übrigens kann die Kurvenform vom Tempo des Temperaturanstiegs, also der Art der thermischen Vorbehandlung des Stärkekleisters, beeinflußt werden. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Lee, H. N., **Der mikroskopische Mechanismus der Harzleimung.** (Paper Trade J. **103**, 32, 1936.)

Untersuchung an maschinengefertigten Papieren aus Lumpen und Zellstoffen mit 1 bis 5 Proz. Harz. Bei sonst hinreichendem Harzgehalt ist die Leimung dann schlecht, wenn das Harz nicht gleichmäßig fein verteilt ist, sondern in Bröckchen auftritt, die mehrere Millimeter Durchmesser erreichen können. Es handelt sich dabei um Flockung im Holländer oder um nachträgliche Schmelzung. Bei guter Leimung zeigen sich keine Schmelzspuren. R. E. Lg.

Launer, H. F., **Vereinfachte Bestimmung von Harz in Papieren und Zellstoff.** (Bur. Stand. J. Res. **18**, 227, 1937.)

Besonders bei Papieren, die Oberflächenleimung oder Strich mit Tierleim, Kasein oder Stärke haben, empfiehlt sich ein Auszug mit HCl-haltigem Alkohol. Diesem wird das Harz mit wasserfreiem Äther entnommen. R. E. Lg.

Schütz, I., W. Klauditz und P. Wirtsfeld, **Schnellmethode zur Bestimmung der Kupfer-Viskosität von Zellstoffen.** (Papier-Fabr. **30**, 117, 1937.)

Bei schnellem Arbeiten und Herstellung der Lösungen in vollgefüllten Gefäßen ist es nicht notwendig, in inerter Atmosphäre zu arbeiten.

Zwischen den Werten der Kugelfallmethode und den Relativwerten, die im Kapillarviskosimeter erhalten werden, besteht eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Es wurden relative Viskositäten festgestellt: Viskoseseide 3—5, gebleichte Zellstoffe 13—28, Kunstseidezellstoffe 18—25, gebleichte Linters 40 bis 100, hochviskose gebleichte Zellstoffe 30—120, ungebleichte Zellstoffe 40—250. R. E. Lg.

Cohen, W. E., und E. E. Harris, **Vorbehandlung des Holzes mit heißen verdünnten Säuren. Der Einfluß auf den Ligninwert.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 234, 1937.)

Die Vorbehandlung von Holz mit 3proz. H_2SO_4 in der Hitze zwecks Hydrolyse der Kohlehydrate führt dazu, daß auch ein Teil des Lignins in Lösung geht. Die Filtrate geben alle die charakteristischen Ligninreaktionen. Will man Lignin bestimmen, so sollte jede entsprechende Vorbehandlung des Holzes unterbleiben. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Wagner, H., und G. Fischer, **Über ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen.** (Angew. Chem. **50**, 43, 1937.)

Zwischenfilme (Öl-in-Wasser) sind günstiger als Leim- und Wachsfilme. Sie entstehen durch das „Brechen" ölreicher Emulsionen. Daneben haben ölfreie Kasein-Alkydalfilme Aussicht auf Erfolg. Eine besondere Haltbarkeit verspricht der Wasser-in-Öl-Film, wenn er auch nicht so leicht zu verarbeiten ist wie der Öl-in-Wasser-Film. Alle diese Filme sind in der Anstreichtechnik wichtig, wo es gilt, Öl zu sparen. Pr.

Rossmann, E., **Wesen, Zweck und Eigenschaften des Einheits-Lack-Firnis (EL-Firnis).** (Angew. Chem. **50**, 113, 1937.)

Dieser Ersatz für Leinölfirnis besteht aus Standöl, Phthalatharz, Harzester, 1 Proz. Trockenstoff und Testbenzin. Er enthält im Gegensatz zu Leinölfirnis 50 Proz. flüchtige Stoffe. Färbung und Viskosität entsprechen dem Leinölfirnis. Gegen Vergilben ist EL-Firnis wesentlich beständiger. Die Trockenzeiten liegen bei EL-Firnis viel günstiger. In bezug auf Durchtrocknen, Glanz, Deckkraft, Schutzwirkung, Quellen, Porosität ist EL-Firnis dem Leinölfirnis gegenüber minedstens gleichwertig. Pr.

Rossmann, E., **Über Wesen, Eigenschaften und Erfahrungen mit Tekaolen.** (Angew. Chem. **50**, 246, 1937.)

Eibner und seine Schüler Greth und Miller haben erkannt, daß Standöle sich in verschiedene Phasen zerlegen lassen. Die Firma Kotthoff stellt diese gereinigten Standöle technisch her und nennt sie Tekaol. Standöle sind Heterokolloide. Der hochdisperse Anteil ist niedrigmolekular und wird bei der Umscheidung entfernt. Der niedrigdisperse Anteil, die disperse Phase, ist höhermolekular und stellt den wertvollen Bestandteil dar. Die Untersuchung der einzelnen Phasen ergab, daß die Standölbildung auf extramolekularer Polymerisation beruht. Die Unverträglichkeit der Tekaole mit Zinkweiß läßt sich beseitigen, wenn man die fertig gekochten Standöle mit Glyzerin absättigt, ehe man die Phasentrennung, die Tekaolisierung, durchführt. Pr.

Sheehan, W. E., H. E. Kelly und W. H. Carmody, **Inden-Kumaron-Solventöle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 576, 1937.)

Aus Naphtha sind neue hochsiedende Lösungsmittel hergestellt worden, Polymere von Di-Inden und Di-Kumaron. Beschreibung der Herstellungsart,

Eigenschaften und Anwendungen dieser neuen Stoffgruppe. Pr.

Scheiber, **Kolloquium über Fragen der Anstrichstoffe.** (Farben-Ztg. **42**, 236, 1937.)

Die weitere Ausbreitung der Chlorkautschukverwendung ist eine Sache der Apparaturvermehrung, nicht eine Rohstofffrage.

Asser: Da Olo-Öl besser benetzt, so mehr Pigment bindet, kommt man mit ihm zur Öleinsparung.

Zeidler: Zum kritischen Pigmentgehalt der Anstrichfarben. Es ist hier auch die Art der Anreibung in Rechnung zu setzen. Walzenmahlung gibt meist niedrigere Zahlen als Trichtermühlenanreibung.

Jordan: Bei Verwendung von Zwischenschichten ist darauf zu achten, daß die Elastizitäten der Einzelschichten aufeinander abgestimmt sind. R. E. Lg.

Digby, W. P., und H. Bell, **Der osmotische Widerstand von Anstrichfarben.** (Farben-Ztg. **42**, 237, 1937.)

Filtrierpapier oder Gewebe, das auf beiden Seiten mit dem zu prüfenden Anstrichstoff überzogen ist, trennt in einem Osmometer Elektrolytlösung und destilliertes Wasser. Zur Beschleunigung des Wasserübertritts kann auch ein elektrischer Strom hinzukommen, also Elektroendosmose. Der Widerstand gegen den Wassersdurchtritt nimmt mit der Dauer des Osmoseversuchs ab. Wie weit Beziehungen zur Freiluftbewitterung bestehen, ist noch nicht festgelegt. R. E. Lg.

n) Wasser.

Du Pont de Nemours, E. L., **Gelatine, Agar usw. in Pflanzenschutzmitteln.** (Gelatine, Leim, Klebst. **5**, 98, 1937.)

Nach dem englischen Patent 457828 wird Kupferzyanür mit Gelatine-, Agar- oder Traganthlösung in der Kolloidmühle verarbeitet. R. E. Lg.

Gilmore, B. H., **Verhinderung der Kalkabscheidung aus Betriebswässern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 584, 1937.)

Natriummetaphosphat ist dem Natriumpyrophosphat entschieden überlegen, auch bezüglich der Verträglichkeit mit $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen. Pr.

Hart, W. B., **Ein Apparat zur Bestimmung von Gerüchen in Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 243, 1937.)

Das zu untersuchende Nutzwasser oder Abwasser wird auf fortlaufende Zehnerpotenzen verdünnt. Man bestimmt roh die Grenzen des eben feststellbaren Geruchs und der Geruchslosigkeit. Dann vergleicht man in zwei parallel geschalteten, geschlossenen Kolben jeweils ein völlig reines Wasser mit der betr. Verdünnung des zu prüfenden Wassers, indem man Luft durchbläst, die mit Chromschwefelsäure, Lauge und einer Aktivkohlesuspension gewaschen ist. Durch weitere Unterteilung der Verdünnung innerhalb der „Schwellenzone" kann man die Geruchsgrenze — die natürlich für den einen Beobachter nur genau gilt — recht scharf festlegen. Die Beobachtungen beginnen stets von der geruchlosen Seite, also der größten Verdünnung her. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Hinze, A., **Entfärbungsversuche mit aktivierter Knochenkohle.** (Zbl. Zuckerind. **43**, 559, 1935.)

Bei der Benutzung in der Zuckerindustrie steigt das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle auf das Doppelte, wenn man sie erst mit HCl, dann mit NaOH behandelt. R. E. Lg.

Dolch, M., und V. Rank, **Zur Kennzeichnung des Begriffes „fixer Kohlenstoff".** (Brennstoff-Wärmewirtsch. **19**, 72, 1937.)

Verkokung und Ausgasung des Koks bei 800°, wie es gewöhnlich üblich ist, genügt nicht zur Feststellung des Brennwertes des fixen Kohlenstoffs. Selbst nach Entgasung bei 1000° tritt ein Fehler dadurch auf, daß der abgekühlte Koks aus der Luft Gase adsorbiert, wodurch sein Gewicht erhöht werden kann. Da auch O_2 zutritt, ist auch eine oberflächliche Oxydation der Kohle nicht ausgeschlossen. Braunkohlenkokse können sich dabei auch in kleinsten Mengen über 70° erhitzen. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Ries, E., und M. Gersch, **Die Zeitdifferenzierung und Zeitspezialisierung während der Embryonalentwicklung von Aplysia limacina L. Zugleich ein Beitrag zum Problem der vitalen Färbung.** (Publ. Staz. Zool. Napoli **15**, 223, 1936.)

Der Vergleich der gewöhnlichen und der vitalen Färbung ergibt, daß die auf Oxydationen und Reduktionen beruhenden Anfärbungen (mit Rongalitweiß und Janusgrün) bei den abgestorbenen Zellen die umgekehrten sein können wie bei den lebenden. Beim Absterben steigt die Permeabilität und fällt das p_H. Die vorher vorhanden gewesenen p_H-Unterschiede gleichen sich aus.

Mit Hilfe der Vitalfärbung läßt sich eine ganz allmählich zunehmende physiologische Zellspezialisierung nachweisen, die der morphologisch erkennbaren Differenzierung vorausgeht.

„Die polare Differenzierung der Eizelle setzt manchmal schon ein, bevor sich das Kernbläschen auflöst. Sie kann also nicht erst dadurch ausgelöst werden, daß sich irgendwelche Kernsubstanzen mit dem Plasma mischen und so eine Inhomogenität hervorrufen." [Austritt von in Lösung gegangenen Kernstoffen auf dem Diffusionswege durch die Kernmembran wäre aber nicht ganz ausgeschlossen. Ref.] R. E. Lg.

Lison, L., **Histochemische Untersuchungen über die Salzsäuresekretion des Magens.** (Z. Zellforschg mikr. Anat. **25**, 143, 1936.)

Scharfe Kritik an den bisherigen Verfahren mit $AgNO_3$-Durchtränkung, weil hierbei Verlagerungen des Cl im Gewebe, auch rhythmische Fällungen des AgCl eintreten. In die Leber einer Ratte drang $AgNO_3$ in 4 Stunden nur 75 μ ein. [Hemmung nicht allein durch das Cl, sondern auch durch Bindung an die Eiweißkörper. Ref.]

Bei einem abgeänderten Verfahren trat AgCl-Bildung ein im Magenschleim des Fundus, an der Schleimhautoberfläche bis zum Grund der Drüsenlichtungen, in den interzellulären Sekretkapillaren, mehr im Oberflächenepithel und noch mehr im Bindegewebe. Da aber AgCl in den Belegzellen, auch während der Sekretionszeit, nicht nachweisbar war, hält Lison histochemische Verfahren für letztere als aussichtslos. [Die von Lison angewandte zweiprozentige $AgNO_3$-Lösung ist viel zu schwach, um in die HCl-reichen Belegzellen eindringen zu können. Das sollte mit erheblich stärkeren $AgNO_3$-Lösungen möglich sein. Die Verlagerungen des Cl sind dann wenigstens geringer, wenn auch nicht restlos unterdrückt. Ref.] R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. Band V, 1936, und Band VI, 1937. (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis: Bd. V RM 28.50, geb. RM 30.—; Bd. VI RM 22.—, geb. RM 23.60.

Man sagt nicht zuviel, wenn man feststellt, daß die „Ergebnisse der Enzymforschung" von Weidenhagen und Nord in den 6 Jahren ihres Bestehens eine Sonderstellung unter den vielen jährlich erscheinenden Berichten über einzelne Fachgebiete errungen haben. Sie verdanken dies im wesentlichen zwei Umständen: Einmal der geschickten Themenwahl, die in gleicher Weise allgemein beachtete und anerkannte Forschungsergebnisse, wie auch wenig bekannte und an entlegenerer Stelle veröffentlichte, aber darum mitunter nicht weniger anregende Untersuchungsreihen umfaßt; zum andern der unbedingten Pünktlichkeit des Erscheinens, welche die Herausgeber mit einer im engeren Kreise der mitarbeitenden Fachgenossen wohlbekannten, um nicht zu sagen gefürchteten Energie durchzusetzen verstehen. So sind „Die Ergebnisse" für jeden, der sich für den Fortschritt des Enzymgebietes interessiert, für den Studierenden ebenso wie für den Kenner des Fachgebietes unentbehrlich geworden. Von den zahlreichen wichtigen Übersichtsreferaten des V. und VI. Bandes kann im folgenden nur ein Teil etwas eingehender besprochen werden.

In einer ausgezeichneten theoretischen Studie behandelt im V. Band Werner Kuhn die optische Spezifität von Enzymen vom thermodynamischen Standpunkt aus. Seine Schlußfolgerungen erscheinen überzeugend und wichtig, in manchen Fällen überraschend. Man möchte wünschen, daß die von Werner Kuhn sehr klar entwickelten theoretischen Grundlagen in den zahlreichen experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet weit mehr als bisher beobachtet und gegebenenfalls überprüft werden. Auf der anderen Seite bedauert man es beinahe, daß der Verfasser darauf verzichtet hat, das da und dort experimentell erarbeitete reaktionskinetisch brauchbare Material stärker in seine Diskussion einzubeziehen. — Im Gegensatz zu Kuhn hat Mc Kenzie in seinem Beitrag über asymmetrische Synthese unter weitgehendem Verzicht auf theoretische Erörterungen einen ziemlich weit zurückgreifenden Überblick über die Untersuchungen von Marckwald, Bredig, Neuberg sowie vor allem über seine eigenen umfassenden Arbeiten gegeben.

Während der Inhalt dieses Kapitels zu einem großen Teil mehr oder weniger dem Bereich der organischen Chemie angehört, behandeln die Beiträge von W. Graßmann und F. Schneider (Proteasen), S. J. Folley und H. D. Kay (Phosphatasen), S. Belfanti und Mitarbeitern (Lezithasen), Z. J. Kertesz (Pectic enzymes), D. Müller (Glycose-oxydase) und H. Sutter (Polyphenol-oxydase) einzelne Gebiete aus der eigentlichen Enzymchemie, die zum Teil in den letzten Jahren eine erhebliche Entwicklung erfahren haben. In allen diesen Darstellungen steht mehr oder weniger das Problem der Substratspezifität der Enzyme im Vordergrund, dessen Bearbeitung durch die Fortschritte der präparativen Enzymchemie, in vielen Fällen auch durch eine exakte reaktionskinetische Fundierung der Bestimmungsmethoden befruchtet und zum Teil erst erschlossen worden ist. Es ist das Ergebnis dieser Untersuchungen, daß die vielen Einzelenzyme, die wir heute als Komponenten der natürlichen Enzymgemische kennen, nach ihrer Wirkungsweise mehr oder weniger scharf voneinander abgegrenzt und klassifiziert werden können. Damit ist eine feste Einordnung des wichtigsten, leider meist nicht des gesamten Tatsachenmaterials möglich geworden, die namentlich der Lernende begrüßen wird. Trotzdem ist der heutige Stand dieses Gebietes, der durch die Auffindung einer manchmal verwirrend großen Vielheit spezifisch verschiedener Enzyme gekennzeichnet ist, nur wenig befriedigend, solange nicht die Zusammenhänge zwischen der Wirkungsweise und dem chemischen Aufbau der Enzyme klargelegt sind. Im Gebiete der Atmungs- und Gärungsfermente hat die Forschung der letzten Jahre in dieser Hinsicht eine entscheidende Entwicklung gebracht; im Bereich der hydrolysierenden Enzyme steht sie noch in den ersten Anfängen. Die Diskussion über die chemische Natur der Enzyme ist hier durch die Gewinnung kristallisierter Enzympräparate (Northrop, Sumner), die im Kapitel Proteasen behandelt wird, neu angefacht worden; aber die Brücke zum Problem der Enzymspezifität ist auch hier vorläufig noch nicht zu schlagen. Sehr viel eher wird man dies — auch im Gebiet der Hydrolasen — von der Untersuchung der „Co-enzyme" und „Aktivatoren" erwarten können, die auch hier mit der „aktiven Gruppe" der Fermente in naher Beziehung stehen oder identisch sein werden. In diesem Zusammenhang sei auf die interessante Diskussion des Co-enzymproblems bei Parnas im VI. Band verwiesen.

Über diese der Enzymchemie im engsten Sinne angehörigen Fragestellungen hinausgreifend, wird in den meisten der obenerwähnten Berichte auch die physiologische und pathologische Bedeutung der Enzyme gestreift. Das gilt z. B. von der Abhandlung über Lezithasen von Belfanti und Mitarbeitern, vor allem aber von dem Bericht von Folley und Kay über Phosphatasen, in dem die erst in neuerer Zeit erkannte Rolle dieser Enzyme für die Knochenbildung (Robison), für die Nierenfunktion (Lundsgaard u. a.) und für die Resorption und den Transport von Kohlenhydraten und Fetten (Wilbrandt, Verzár und Laszt) im gesunden und kranken Organismus ziemlich eingehend diskutiert wird.

Es ist sicher richtig, daß auch rein physiologisch-chemische Fragestellungen in den „Ergebnissen" behandelt werden, wie dies z. B. in den Beiträgen von J. Smedley-Mc Lean über die biochemische Synthese von Fett aus Kohlenhydrat oder von R. Emerson über die Kohlensäureassimilation geschieht. Wenn Probleme dieser Art auch heute noch mit der eigentlichen enzym-chemischen Methodik nur unvollkommen und in Teilfragen angegriffen werden können, so enthalten sie doch die wichtigsten Aufgabenstellungen für künftige enzymchemische Arbeiten. Besonders die ausgezeichnete und sorgfältige Diskussion von Emerson ist zu begrüßen, denn sie gibt eine umfassende und kritische Darstellung des Assimilationsproblems, das, nachdem es durch die Arbeiten von Willstätter und Stoll und von Warburg zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein schien, durch neue Befunde und Hypothesen von Stoll, Kautsky, Gaffron, Willstätter und J. Franck wieder zu einem der umstrittensten und bewegtesten Gebiete der physiologischen Chemie geworden ist.

Ein Beispiel dafür, wie durch ausgedehnte und systematische Arbeiten ein zunächst beinahe ver-

wirrendes Stoffwechselproblem der Klärung entgegengeführt werden kann, bringt im VI. Bande die ausgezeichnete Darstellung von J. K. Parnas über den Mechanismus der Glykogenolyse im Muskel. Unter dem Einfluß der Arbeiten von Meyerhof und Lohmann, Embden, Lundsgaard, Parnas und deren Mitarbeitern hat dieses Gebiet, das schon recht lange im Brennpunkt des biochemischen Interesses steht, gerade in den letzten Jahren eine erstaunliche Entwicklung genommen. Es ist im höchsten Maße reizvoll zu verfolgen, wie dieses unendlich komplizierte und feine System der Phosphatübertragungen vom Kreatin zur Adenylsäure und von da zu den Kohlenhydraten und ihren Abbauprodukten durch systematische Versuchsanordnungen und geistreiche Schlußfolgerungen bis in die Einzelheiten klargelegt werden konnte. Sicher wird auch in unseren Auffassungen über die Glykogenolyse die Zukunft noch manche Änderung bringen, aber das Erreichte ist bewunderungswürdig genug.

Ebensoviel Freude und Befriedigung wird jeder Biochemiker bei der Lektüre des Beitrages von H. Theorell über das gelbe Ferment, seine Chemie und seine Wirkungen empfinden. Die Aufklärung der Wirkungsgruppe des Warburg'schen gelben Atmungsfermentes, ihre Identifizierung mit dem Phosphorsäureester des Vitamins B_2 (Lactoflavin), die wir in erster Linie den Arbeiten von Warburg, Theorell, Karrer und Kuhn verdanken, und die Aufklärung der Rolle, welche dem gelben Ferment in Verbindung mit den Co-enzymen und den Häminfermenten bei den Atmungs- und Gärungsprozessen zufällt, sind wohl der schönste und abgeschlossenste Erfolg, den die Enzymchemie seit langem zu verzeichnen hat.

Der Beitrag von K. Köhler über Enzymologie der Tumorzelle muß demgegenüber etwas zurücktreten. Die Untersuchungen der hydrolysierenden Enzyme der Tumoren, die vom Studium der Aktivatoren und Hemmungskörper proteolytischer Enzyme ihren Ausgang genommen haben, haben eine Fülle von zum Teil widersprechenden Befunden und Ansichten gezeitigt, aber es sieht vorerst nicht darnach aus, als ob klare und richtungsweisende Ergebnisse über die wesentlichen Merkmale des Enzymsystems der Tumorzelle daraus resultieren würden.

Sehr zu begrüßen ist auch Abderhalden's Beitrag über Abwehrfermente. Auf diesem Gebiet ist die Enzymspezifität zu einem beinahe unheimlichen Höhepunkt gelangt und die Analogie, wenn nicht Wesensgleichheit mit der spezifischen Beziehung zwischen Antigen und Antikörpern tritt hier am klarsten in Erscheinung. Abderhalden's Annahme, daß der Träger (Pheron) im Sinne von Kraut die Spezifität der Fermentwirkungen bedingt und daß das in den Organismus eingeführte Fremdeiweiß dort selbst Trägerfunktionen übernimmt und die unspezifische chemisch-aktive Gruppe aufnimmt, verdient große Beachtung; es wäre von entscheidender Bedeutung, wenn es gelänge, die Richtigkeit dieser Vorstellung zu beweisen. — Der Beitrag von J. B. Sumner über Antiuresase liegt in ähnlicher Richtung; freilich sind hier die Verhältnisse einfacher und unkomplizierter als auf dem schwierigen Gebiet der Abwehrfermente.

In einer sorgfältig und kritisch geschriebenen Studie behandelt J. Spek die bisherigen Ergebnisse der p_H-Messungen an lebenden Zellen. Die Skepsis des Verfassers gegen fast alle p_H-Messungen an lebenden Zellen und an inhomogenen Systemen überhaupt ist gerechtfertigt und verdient allgemeine Beachtung. Was trotzdem bei kritischer Anwendung und Auswertung die Methoden der Vitalfärbung zu leisten vermögen, zeigen die sehr interessanten Feststellungen über die p_H-Verhältnisse bei den Prozessen der Zelldifferenzierung.

Die Abhandlung von N. Vita über die direkte Assimilierung des atmosphärischen Stickstoffs durch keimende Leguminosen ist verdienstvoll als übersichtliche Darstellung über das Problem der Stickstoffassimilation in den Pflanzen, über das in ganz anderem Sinne Dean Burk vor einigen Jahren in den „Ergebnissen" berichtet hat. In der Sache selbst dürften durch die Veröffentlichungen von E. Smyth und P. W. Wilson und eine inzwischen erschienene Arbeit aus dem Laboratorium von Sørensen (Olsen, Biochem. Z. **291**, 178, 1937) die Akten geschlossen sein: Eine N-Assimilation durch Leguminosen ohne Mitwirkung von Bakterien hat bisher nicht erwiesen werden können; die von einer Reihe anderer Autoren reproduzierten Ergebnisse von Vita dürften auf (übrigens sehr beachtenswerten!) Mängeln bestimmter Ausführungsformen der N-Bestimmung nach Kjeldahl beruhen.

Auch das schwere Wasser (D_2O) hat inzwischen Eingang in die Enzymchemie gefunden, worüber der Beitrag von K. F. Bonhöffer berichtet. Vorerst geht es hier im wesentlichen noch um Feinheiten der Reaktionskinetik und der Reaktionsmechanismen. Aber die Aussicht auf Lebewesen, deren Stoffwechsel sich in einer Welt des schweren Wassers vollzieht, ist doch etwas unheimlich.

Die „Ergebnisse der Enzymforschung" haben sich über das hinaus entwickelt, was ihr Name besagt; denn sie sind inzwischen zu Berichten über aktuelle Probleme der physiologischen Chemie überhaupt geworden. Aber gerade dadurch werden sie der wichtigsten Aufgabe gerecht, die derartigen Sammlungen zufällt: Brücken zu schlagen zwischen den verschiedenen Bereichen unserer so weit verzweigten Naturwissenschaften. W. Graßmann.

Grundriß der chemischen Technik. Von Prof. Dr. F. A. Henglein, Direktor des Instituts für Chemische Technik an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. 470 S. (Berlin 1936, Verlag Chemie.) Preis geb. RM 22.40.

Gerade heute in der Zeit des Vierjahresplans ist es ein dringendes Erfordernis, die heranwachsende Generation der Chemiker mit den Problemen der chemischen Technik bekannt zu machen. Deshalb ist es auf das wärmste zu begrüßen, daß der Verfasser, der jahrelang erfolgreich in der Technik tätig war, sich entschlossen hat, seine großen Erfahrungen, die er dort gesammelt hat, und die er dann in Vorlesungen über chemische Technik an der Technischen Hochschule in Karlsruhe und der Universität in Freiburg verwerten konnte, nun zusammengefaßt hat. Von den anderen Lehrbüchern auf diesem Gebiet unterscheidet sich das vorliegende vor allem dadurch, daß die allgemeine Technologie eine eingehende Behandlung findet. In Kapitel II werden chemisch technische Arbeitsmethoden, wie Zerkleinern, Mischen, Trennen, Evakuieren und die dazu nötigen Apparaturen, weiter der Bau chemisch-technischer Anlagen und chemischer Fabriken eingehend geschildert. In den weiteren Abschnitten über den Aufbau der chemischen Industrie und über die Weltkonzerne der chemischen Industrie, erfahren die wirtschaftlichen Belange eine eingehende Schilderung, so daß der Benutzer des Buches ein

lebendiges Bild von der Bedeutung dieses Gebietes erhält.

Der zweite Teil des Buches, räumlich die Hälfte, ist als spezielle Technologie betitelt; er behandelt die chemisch-technische Erzeugung von Stoffen, und zwar von anorganischen und organischen, und weiter ihre Verarbeitung zu Verbrauchsgütern. Auch in diesen zweiten Teil sind zahlreiche statistische Tabellen eingefügt.

Es ist zu wünschen, daß dieses Buch bei der studierenden Jugend große Verbreitung findet; es bietet auch dem älteren Chemiker an der Hochschule und in der Industrie viele Anregungen. So kann dieses neue Werk auf das wärmste empfohlen werden mit dem Wunsche, daß es, aus der Praxis entstanden, auch für die Entwicklung der chemischen Technik wertvolle Dienste leistet. H. Staudinger.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von A. F. Holleman. 21. verb. Aufl., bearbeitet von Dr. E. H. Büchner, Lektor an der Universität Amsterdam. XII und 495 Seiten mit 85 Abb. und 1 Spektraltafel. (Berlin 1937, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis RM 14.—.

Das Lehrbuch von A. F. Holleman erscheint in der 21. Aufl.! Das ist sicherlich ein Zeichen dafür, daß es sich bewährt und seinen Zweck in den ca. 40 Jahren seines Bestehens erfüllt hat und auch weiterhin erfüllt. Der Neubearbeiter, E. H. Büchner, hat sich bemüht, den ursprünglichen Plan und Rahmen des Holleman'schen Lehrbuchs zu erhalten, dabei aber den neueren Resultaten der Physik, welche eine stets größere Bedeutung für die Chemie erlangen, weitgehende Berücksichtigung angedeihen zu lassen. In der vorliegenden Auflage sind aus diesen Gründen die Abschnitte über die Elektrochemie, über den Atombau, den Molekülbau, den Atomkern, die künstliche Radioaktivität, die aktivierten Zustände der Moleküle, die Kristallgitter, die Silikate umgearbeitet bzw. eingefügt worden. Erfreulicherweise darf festgestellt werden, daß der Neubearbeiter der Schwierigkeiten, welche der Durchführung seiner Bemühungen naturgemäß entgegengetreten sind, in den allermeisten Fällen Herr geworden ist. So resultierte die Neuauflage eines Lehrbuchs der anorganischen Chemie, welches namentlich den Studierenden, die sich mit Chemie neben anderen naturwissenschaftlichen Gebieten beschäftigen, von Nutzen sein wird. Der Berufschemiker dagegen wird besser von vornherein ein an chemischem Tatsachenmaterial umfangreicheres Lehrbuch zur Hand nehmen.

Die Ausstattung des Buches, Papier, Druck, Abbildungen, Kurventafeln usw. sind gut. G. Jander.

Lehrbuch der Chemie. Von Walter Hückel. II. Teil: Organische Chemie. XVI und 602 Seiten mit 38 Abb. (Leipzig 1937, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.) Preis brosch. RM 16.–, geb. RM 18.—.

Die Auswahl an guten Lehrbüchern der organischen Chemie ist zur Zeit fast größer als unseren Bedürfnissen entspricht. Leider überaltern derartige Lehrbücher bei dem raschen Fortschreiten unserer Wissenschaft ziemlich bald und die Ergänzungen durch Neuauflagen auf den gegenwärtigen Stand hinken infolge des großen und vielseitigen Angebotes oft erheblich hinterher.

In den letzten Jahren sind von Verfassern solcher Lehrbücher verschiedentlich Versuche unternommen worden, die übliche „klassische" Einteilung der organischen Chemie in aliphatische, aromatische, hydroaromatische und heterozyklische Verbindungen zu verlassen und die diesen verschiedenartigen Gruppen angehörenden Verbindungen nach anderen Gesichtspunkten gemeinsam zu behandeln. So hat Julius v. Braun in seinem im Jahre 1925 erschienenen Lehrbuch erstmalig die Einteilung nicht nach der Art des Kohlenstoffskelettes, sondern nach funktionellen Gruppen vorgenommen. Dabei wurden aliphatische und aromatische Verbindungen gemeinsam, die heterozyklischen dagegen, ihrer mannigfachen Eigenarten wegen in einem besonderen Abschnitt behandelt.

Der Verfasser des vorliegenden Lehrbuches hat in anderer Weise eine Verschmelzung verschiedener Gruppen organischer Verbindungen versucht: Aliphatische und aromatische Verbindungen werden hier in der üblichen Weise getrennt besprochen, wobei den aliphatischen Verbindungen der breitere Raum zugebilligt wird, die heterozyklischen Verbindungen werden dagegen auf die beiden erstgenannten Abschnitte aufgeteilt. Wenn auch in manchen Fällen eine solche Aufteilung heterozyklischer Verbindungen durch nahe genetische Beziehungen zu rein aliphatischen oder aromatischen Stammsubstanzen gerechtfertigt werden kann, so werden anderseits wieder durch diese Behandlungsweise vielfach Zusammenhänge völlig zerrissen und das Studium dieser Verbindungen dadurch eher erschwert als erleichtert. So wird zum Beispiel der Zusammenhang der einfachsten heterozyklischen Fünferringsysteme Furan, Thiophen und Pyrrol zerrissen, weil das Furan bei den Kohlehydraten, das Thiophen als Verunreinigung des Benzols und das Pyrrol beim Indigo kurz erwähnt wird. Auf die für den Zusammenhang dieser Ringsysteme wichtige Bildungsweise aus den 1,4-Dikarbonylverbindungen wird gar nicht eingegangen. Die Behandlung der Alkaloide mit ihren komplizierten Ringsystemen als Anhang zu den einfachen aliphatischen Aminen erscheint mir — um ein weiteres Beispiel herauszugreifen — für den noch mit den Grundlehren der organischen Chemie kämpfenden Anfänger eine starke Belastungsprobe zu sein. Bei dieser Gelegenheit werden wichtige heterozyklische Ringsysteme wie Pyridin, Chinolin und Isochinolin als Bausteine der Alkaloide charakterisiert, die klassischen Synthesen dieser Stoffe werden überhaupt nicht erwähnt.

Das neue Lehrbuch scheint sich betont den Bedürfnissen der Mediziner anzupassen und unter dem Eindruck der gegenwärtigen gekürzten Semester entstanden zu sein, die den Dozenten vor die schwierige Wahl stellen, den zu behandelnden Stoff entweder durch großzügige Kürzungen zusammenzudrängen oder ihn, aber in maßvoller Ausführlichkeit, gerade soweit zu bringen, als es die verfügbare Zeit gestattet.

Die Erfahrung allein wird zeigen, ob die in letzter Zeit verschiedentlich versuchten Einteilungsexperimente in der organischen Chemie sich bewähren werden oder ob nicht doch das klassische Einteilungsprinzip das pädagogisch richtigere ist. M. Boëtius.